УДК 512.54

Теоретическое исследование свойств нанопленок состава $FeSi_2$, а также свойств области интерфейса кремний/силицид железа

Александр С. Федоров*
Институт физики им. Л.В.Киренского СО РАН,
Академгородок, 50/38, Красноярск, 660036,
Россия

Александр А. Кузубов
Татьяна А. Кожевникова
Сибирский федеральный университет,
Свободный, 79, Красноярск, 660041,
Россия

Захар И. Попов
Сергей Г. Овчинников
Институт физики им. Л.В.Киренского СО РАН,
Академгородок, 50/38, Красноярск, 660036,
Россия

Получена 05.10.2010, окончательный вариант 05.11.2010, принята к печати 10.12.2010

В рамках DFT-расчетов проведено моделирование электронной и геометрической структуры β-фазы дисилицида железа $FeSi_2$, в том числе под действием изотропного и одноосного давления. Обнаружено необычное изменение диэлектрической щели под действием давления в сторону увеличения. Исследована электронная и геометрическая структура нанопленок $FeSi_2$, а также области интерфейса кремний/силицид железа. Вычислено, что такие нанопленки обладают поверхностной проводимостью с реконструкцией поверхностных слоев. Показано, что при контакте (001) поверхности кремния с β-фазой $FeSi_2$ возможно образование совершенной и резкой области перехода, также обладающей поверхностной проводимостью, определяемой в области энергий, близких к уровню Ферми, в основном вкладом от слоев приповерхностного силицида.

Ключевые слова: физическая химия поверхности, реконструкция, ab-initio расчеты, кремний, силициды.

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 работы по созданию гетероструктур ферромагнитный металл/немагнитный металл и открытию в них эффекта гигантского магнитосопротивления была присуждена Нобелевская премия по физике 2007 г. А.Ферту и П.Грюнбергу. Такие многослойные металлические наноструктуры с чередованием ферромагнитных и немагнитных слоев обладают интересными свойствами спинового электронного транспорта, когда он может управляться изменением внеших условий [1]. Однако такие материалы спинтроники не единственные. Существуют и другие классы материалов спинтроники — это полупроводниковые материалы, граничащие с металлическими магнитными слоями, с возможностью повторения [2]. В них также есть возможность инжектировать спин-поляризованные электроны из ферромагнитного слоя в полупроводниковый, что может быть применено в разработке новых электронных устройств,

*alex99@iph.krasn.ru
© Siberian Federal University. All rights reserved

использующих спин-поляризованный ток [1]. В случае использования кремния высокая спиновая поляризация, низкое удельное сопротивление, близкие значения параметров решеток их дисилицидов к значению параметра решетки кремния делают такие системы одними из наиболее перспективных материалов для спинтроники [2–4]. При этом такие гетероструктуры с чередованием упорядоченных нанослоев полупроводник/магнитный металл исследованы гораздо слабее. Но экспериментально уже было обнаружено антиферромагнитное межслоевое обменное взаимодействие (МОВ) в структуре ($FeSi_n$ [5, 6]. В работах по исследованию механизма МОВ, как правило, наличие интерфейса не учитывается. Однако известно, что при формировании наноструктур Fe/Si в интерфейсе образуются "супермягкие" силициды железа [7]. Благодаря этому они могут формировать совершенные пленки и идеально подходят для эпитаксиального роста на поверхности Si (001) [8, 9]. При этом слои силицидов могут модифицировать межслоевое обменное взаимодействие. Все это препятствует созданию устройств спинтроники в структурах Fe/Si. В данных структурах для эффективного управления спиновым транспортом необходимо исследовать процесс формирования, состав и свойства межслойных интерфейсов для того, чтобы понять возможности формирования силицидов, их магнитные и транспортные свойства.

В последнее время большая активность наблюдается и в исследовании оптических свойств полупроводниковых структур с упорядоченным включением нанокристаллитами дисилицидов железа [10–13]. Это связано с тем, что экспериментально установлено то, что наноструктуры силицидов переходных металлов могут использоваться в качестве эмиттеров света и оптических детекторов. Известно, что, например, дисилицид железа с фазой $\beta-FeSi_2$ в отличие от объемного кремния обладает прямозонной щелью с шириной $E_g = 0,85 - 0,87$ эВ [14, 15] и поэтому имеет хорошие люминесцентные свойства в диапазоне ближнего инфракрасного спектра 0,80–0,84 эВ, важного для использования в технике волоконно-оптических линий связи [16, 17]. При этом изменение электронных и оптических свойств при переходе от кристаллического кремния к структуре силицида и далее к структуре кремния также еще практически не исследовано ввиду наноразмерного масштаба таких систем и необходимости использования прецизионного оборудования для молекулярно-лучевой эпитаксии. При недостатке информации о структуре интерфейсной области были предложены различные варианты строения Fe/Si интерфейса: Fe/Si [18], $FeSi_2$ [19, 20], Fe_3Si [21, 22]. Взаимосвязь химического строения и магнитных свойств интерфейса исследовалась различными методами, например методами фотоэлектронной спектроскопии [23, 24]. Оказалось, что при комнатной температуре первый шаг в образовании силицида связан с проникновением атомов Fe в решетку Si с заполнением позиций узлов замещения [25]. Все эти факты говорят о безусловном интересе к проблеме исследования формирования интерфейсных слоев и наноструктур на границе кремния и переходного металла. При этом использование теоретических первопринципных расчетов кинетики образования, геометрических, электронных и оптических свойств интерфейсных слоев и наноструктур состава металл/силицид/полупроводник позволит лучше понять механизмы формирования и свойства таких наноструктур. В данной работе как раз и были проведены первые исследования свойств тонких пленок силицида железа с фазой $\beta-FeSi_2$, интерфейсной области между такой пленкой и кристаллическим кремнием, а также исследовано изменение электронной структуры объемного кристалла $\beta-FeSi_2$ под действием давления.

1. Вычислительный метод и объекты исследования

Для теоретического исследования структур был использован метод псевдопотенциала в рамках формализма функционала плотности DFT [26, 27] и его обобщения на системы с сильно меняющейся электронной плотностью в пространстве (градиентное разложение — GGA) с реализацией в виде подхода Perdew,Burke,Ernzerhof (PBE) [28]. Данный перво-

принципный подход позволяет проводить моделирование без подгоночных параметров различных систем (полупроводники, металлы, диэлектрики, нанокластеры), насчитывающих до нескольких сотен атомов. Использование в методе псевдопотенциала только валентных электронов позволяет ускорить расчеты. Вычисления были проведены с применением лицензионного пакета VASP 4.6 (Vienna Ab-initio Simulation Package) [29–31]. Данная программа для ab-initio расчетов использует метод псевдопотенциала и разложение волновых функций по базису плоских волн. Для эффективного уменьшения количества базисных функций и увеличения скорости расчетов в программе для всех атомов использовались сверхмягкие псевдопотенциалы Вандербильта [32], которые позволяют значительно снизить максимальную кинетическую энергию плоских волн (E_{cutoff}), что уменьшает размер базиса и тем самым значительно (на порядок) ускоряет проведение расчетов. E_{cutoff} для всех расчетов выбиралась равной 237,5 эВ.

В работе были проанализированы электронная и геометрическая структуры кристалла с фазой состава $\beta-FeSi_2$ и нанопленки такого же состава. Также была исследована структура интерфейса между кристаллическим кремнием (поверхность (001)) и таким же дисилицидом состава $\beta-FeSi_2$. Все исследуемые наноструктуры (нанопленки) моделировались с помощью введения периодических условий и суперячейки (slab-geometry). Объемный кристалл дисилицида железа в фазе $\beta-FeSi_2$ моделировался в виде элементарной ячейки. Для кристалла набор к-точек для интегрирования по 1-й зоне Бриллюэна выбирался на сетке (8x8x6)с помощью известной схемы Монтхорст-Пака, предложенной в [33]. При оптимизации геометрии нанопластинки силицида набор к-точек выбирался на сетке (2x2x1), а при построении полной и парциальной плотностей состояний (DOS,PDOS)для нее использовался набор к-точек на сетке (4x4x1). Вакуумный промежуток при моделировании нанопленок силицида и пленок кремний/силицид при моделировании интерфейсной области составлял величину $\approx$ 10 Å, что гарантировало отсутствие химических взаимодействий между периодическими пластинами-соседями. Размеры суперячейки пластины силицида в плоскости составляли 7,80x7,85 Å, что соответствовало (1x1x3) элементарных ячеек. Для случая интерфейсной пленки кремний/силицид была выбрана суперячейка, включающая (3x3x2) кубических ячеек кремния и (2x2x3) элементарных ячеек силицида. Размеры суперячейки пластины составляли 15,53x15,58x18,90 Å. При этом толщина слоя кремния составляла 11,53 Å, а силицида — 7,47 Å.

2. Результаты расчетов

В ходе работы прежде всего была рассчитана электронная структура элементарной ячейки кристалла β-фазы дисилицида железа $FeSi_2$, которая обычно образуется при взаимодействии пленок железа и кремния при температуре 600 °C [34]. Согласно экспериментальным результатам, см., например [15], зонная структура $\beta-$ $FeSi_2$ обладает прямой щелью с величиной 0.85 эВ. При этом теоретические расчеты методом DFT предсказывают непрямую щель несколько меньшей ширины [14], возникающей из-за наличия дополнительного минимума в зоне проводимости.

Рассчитанная нами зонная структура также обладает непрямой щелью с величиной 0,64 эВ (рис. 1а). Многие эксперименты [16, 17] демонстрируют значительно увеличенную люминесценцию из наночастиц силицида. Размеры суперячейки кристалла $FeSi_2$ при расчете составили 7,80x7,85x9,89 Å, что соответствовало (1x1x1) элементарных ячеек. Учитывая, что внутри таких наночастиц реализуется лапласово давление, связанное с эффектом уменьшения поверхностной энергии частицы при ее сжатии и уменьшении площади поверхности, был проведен расчет зонной структуры $\beta-FeSi_2$ при действии изотропного давления 200 кбар (рис. 1б). В данном случае также реализовывалась непрямая щель с шириной 0,88 эВ. Была просчитана зонная структура при действии одноосного давления 100 кбар, прило-

женного перпендикулярно слоям. Здесь также наблюдалась непрямая щель с шириной 0,74 эВ. Данные результаты демонстрируют необычную зависимость ширины диэлектрической щели от давления. Хотя обычно она уменьшается, часто приводя к возникновению проводимости, в данном случае щель при любом давлении только увеличивалась, что, вероятно, объясняется большой кривизной валентной зоны (малой эффективной массой электронов) вблизи центра первой зоны Бриллюэна (точка G), плоской зоной проводимости вблизи точки минимума (направление X-Y первой зоны Бриллюэна) и их разнонаправленным смещениям под действием давления.

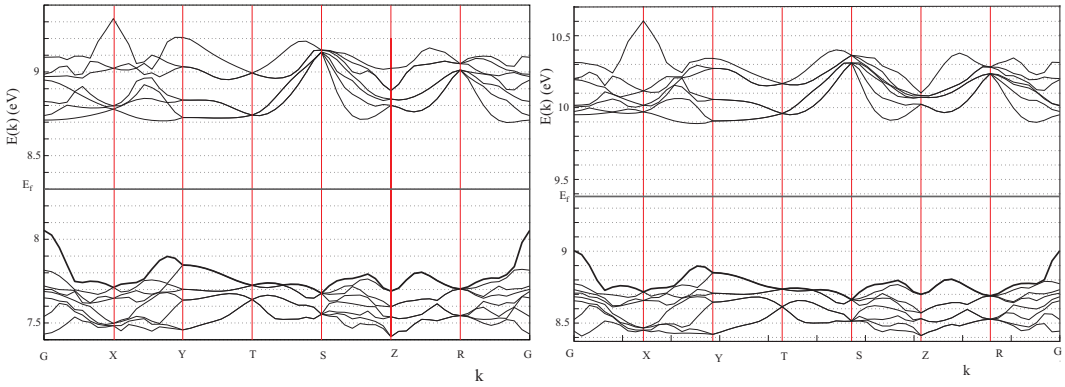

Рис. 1. Зонная структура кристаллической β-фазы $FeSi_2$: а — без давления; б — при действии изотропного давления 200 кбар

В работе были проведены расчеты электронной и геометрической структуры бесконечной пластины, состоящей из фазы $\beta-FeSi_2$. Пластина выбиралась как в виде пластины, ограниченной атомами железа с одной стороны и атомами кремния — с другой, так и в виде пластины, заканчивающейся с обеих сторон атомами кремния. Количество атомных слоев в пластине составляло 30 для первого случая и 29 — для второго. На рис. 2 показана зонная структура по основным направлениям для простой орторомбической ячейки такой пластины силицида, ограниченной атомами железа с одной стороны и атомами кремния — с другой. Уровень Ферми равнялся $E_{fermi} = 4,89$ эВ. Из рисунка видно, что диэлектрическая щель равна нулю и пластина является металлом. На рис. 3 отображена парциальная плотность электронных состояний (PDOS) для этой же пластинки. Парциальная плотность состояний по слоям строилась путем суммирования по атомам, принадлежащим каждому атомному слою. Тонкой штриховой линией показан уровень Ферми. Из этого же рисунка видно, что пластина обладает проводящими свойствами, которые обеспечиваются вкладом от слоев, лежащих на поверхности или вблизи от нее. Результаты для плотности электронных состояний (PDOS) для пластинки силицида, ограниченной атомами кремния с обеих сторон, оказались схожими и здесь не отображены.

Далее в работе была исследована электронная структура и геометрия интерфейсной области кремний/силицид, возникающей между пластиной кремния с поверхностью (001) и пластиной дисилицида β-фазы $FeSi_2$ с аналогичной поверхностью (001). Для определения равновесной структуры интерфейса был применен метод первопринципной молекулярной динамики (МД) с процедурой демпфирования, т.е. введения эффективных сил трения, действующих на атомы и постепенно снижающих их скорости. При этом кинетическая энергия атомов системы (температура) постепенно уменьшалась от больших значений (2000 K) до 30 K. Это вынуждало атомы застревать вблизи минимума общей энергии системы. Данный метод, апробированный нами ранее при описании структуры аморфного кремния, позволил определить равновесную геометрию (или квазиравновесную, находящуюся вблизи миниму-

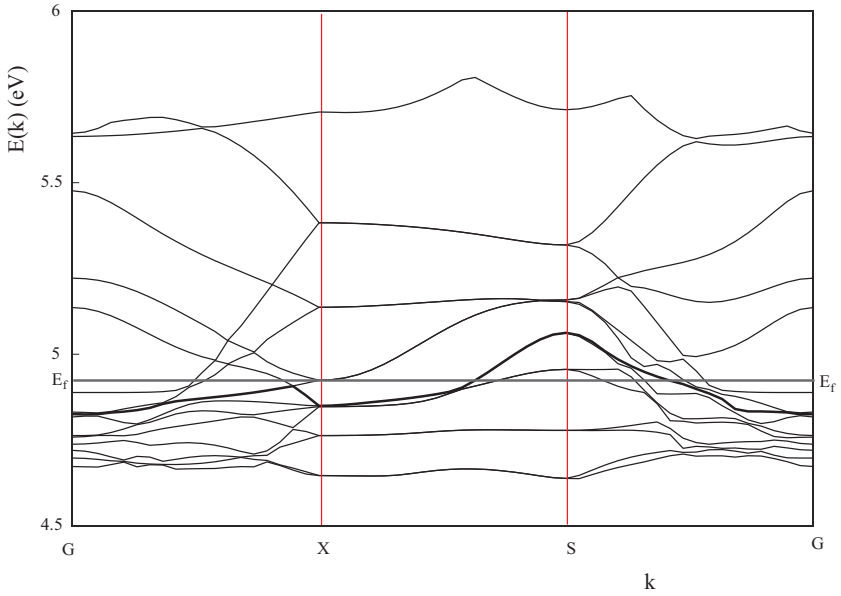

Рис. 2. Зонная структура пластины силицида β-фазы $FeSi_2$

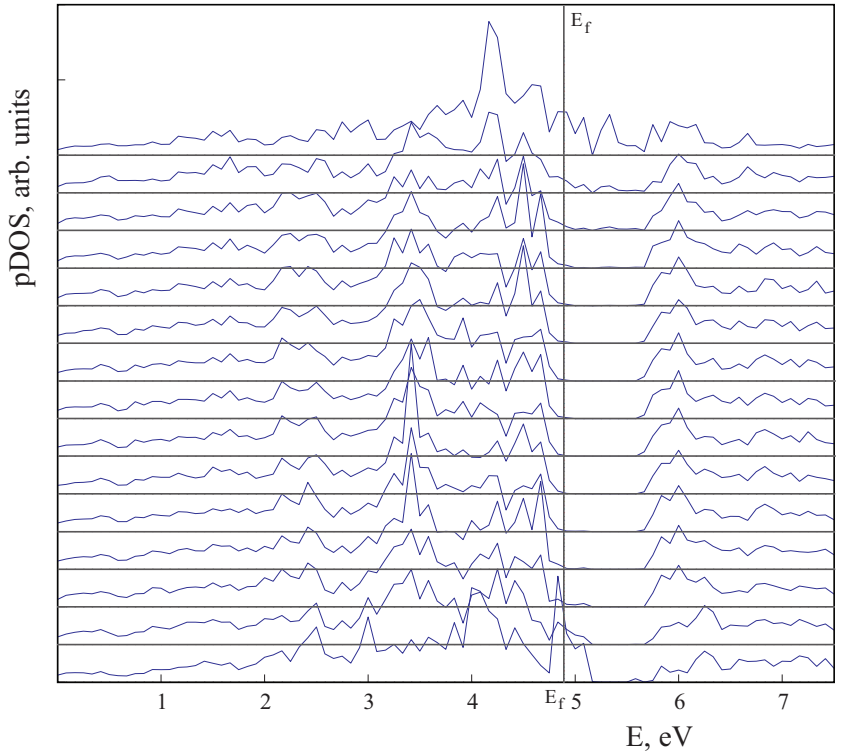

Рис. 3. Парциальная плотность состояний (PDOS) для пластины силицида β-фазы $FeSi_2$. Нижняя граница пластины заканчивается атомами кремния, верхняя — атомами железа

ма энергии) для области интерфейса, где порядок расположения атомов был заранее не известен. Окончательная геометрия для суперячейки области интерфейса показана на рис. 4.

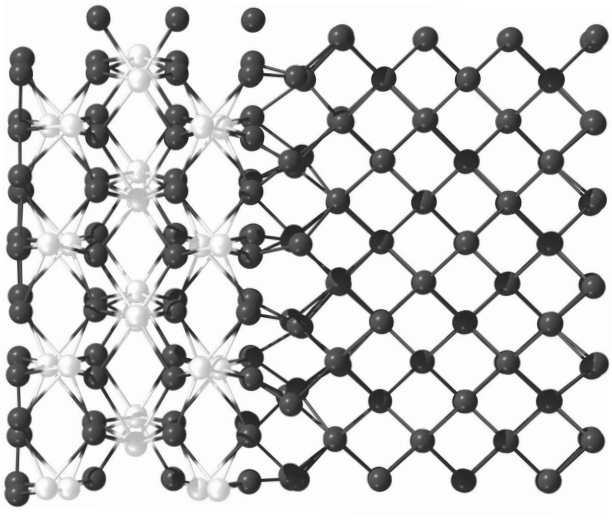

Рис. 4. Оптимизированная геометрия интерфейса кремний-силицид. Атомы кремния обозначены более темным цветом

Из рисунка видно, что интерфейс кремний/силицид обладает резкой границей, что экспериментально было подтверждено в работе [34]. На рис. 5 отображена парциальная плотность состояний для этой же пластинки интерфейсной области. Парциальная плотность состояний опять строилась для различных слоев атомов, перпендикулярно плоскости раздела. Уровень ферми составлял $E_{fermi} = 3,21$ эВ и на рисунке отображен вертикальной линией. Из рисунка очевидно, что основной вклад в полную плотность состояний вблизи E_{fermi} обеспечивают слои силицида, причем их вклад, как и вклад от слоев чистого кремния, убывает по мере удаления от обеих поверхностей пластины.

Заключение

С помощью DFT-расчетов было показано, что нанопленки дисилицида железа, состоящие из β-фазы кристалла $FeSi_2$ с поверхностью (001), а также соответствующие нанопленки, образующие область интерфейса кремний/силицид с общей поверхностью (001), обладают проводящими свойствами благодаря наличию поверхностных состояний, отсутствующих в случае кристалла $FeSi_2$. При этом обнаружено, что вклад в проводимость от слоев, удаленных от поверхности раздела на 2–3 слоя, быстро затухает. Было найдено, что в области интерфейса кремния (001) и аналогичной поверхности силицида реализуется резкая область перехода, что подтверждается имеющимися экспериментальными данными. С целью исследования поведения диэлектрической щели в наночастицах из β-фазы дисилицида железа $FeSi_2$ было проведено моделирование электронной и геометрической структуры объемного дисилицида железа под действием давления. Было обнаружено необычное увеличение диэлектрической щели под действием давления, как одноосного, так и изотропного, которое реализуется в наночастицах из-за наличия поверхностной энергии и соответствующего сжатия (давление лапласа).

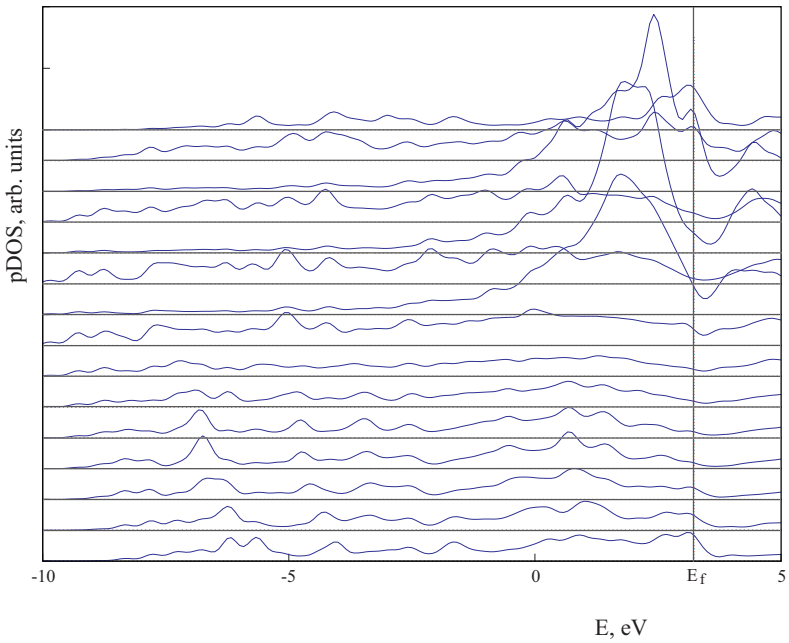

Рис. 5. Парциальная плотность состояний для отдельных атомных слоев пластины с интерфейсом кремний/силицид. Нижняя область соответствует слоям кремния, верхняя — слоям силицида

Благодарности

Работа была выполнена при финансовой поддержке интеграционного проекта СО РАН №22, проекта Президиума РАН №27.10, а также благодаря поддержке Федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2010 г. (П138).

Авторы также выражают большую признательность Межведомственному суперкомпьютерному центру Российской академии наук, г. Москва, за возможность доступа к кластеру "МВС-100К" , а также Институту вычислительного моделирования Сибирского отделения Российской академии наук г. Красноярск, за предоставление вычислительных возможностей их суперкомпьютеров, на которых были проведены все вычисления.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 09-01-00717).

Список литературы

[1] I.Zutic, J.Fabian, S.D.Sarma, *Rev. Mod. Phys.*, **76**(2004), 323.

[2] H.Wu, P.Kratzer, M.Scheffler, *Phys. Rev. B*, **72**(2005), p144425.

[3] A.Horsfield, S.Kenny, H.Fujitani, *Phys. Rev. B*, **64**(2001), p245332.

[4] G.Rangelov, Th.Fauster, *Surf. Sci.*, **365**(1996), p403-410.

[5] S.Toscano et al, *JMMM*, **114**(1992), L6.

[6] E.E.Fullerton et al, *JMMM*, **117**(1992), L301.

[7] V.G.Lifshits, Surface phases on silicon: preparation, structures and properties, Chichester: John Wiley and Sons, 1994, p.480.

[8] E.G.Moroni, R.Podloucky, J.Hafner, *Phys. Rev.*, **81**(1998), p1969.

[9] G.Profeta, S.Picozzi, A.Continenza, R.Podloucky, *Phys. Rev. B*, **70**(2004), p235338.

[10] S.Murase et al, *Journal of Crystal Growth*, **676**(2007), 301-302.

[11] N.G.Galkin et al, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **8**(2008), 527.

[12] Н.Г.Галкин и др, *Журнал технической физики* ,**78**(2008), 84.

[13] N.G.Galkin et al, *Applied Surf. Sci.*, **166**(2000), 113.

[14] N.E.Christensen, *Phys. Rev. B*, **42**(1990), 7148.

[15] A.B.Filonov, D.B.Migas, V.L.Shaposhnikov et al., *J. Appl. Phys.*, **83**(1998), 4410.

[16] K.J.Reeson, J.S.M.Harry, D.Leong, C.McKinty et al. *Microelectron. Eng.*, **50**(2000), 223.

[17] B.Shuller, R.Carius, S.Lenk, S.Mantl, *Microelectron. Eng.*, **60**(2000), 205.

[18] H. von Kanel et al, *Phys. Rev. B*, **4**(1992), 13807.

[19] G.Crecelius, *Appl. Surf. Sci.* **65/66**(1993), 683.

[20] E.V.Chubina et al, *Thin Solid Films*, **247**(1994), 39.

[21] J.M.Gallego et al, *Phys. Rev. B*, **46**(1992), 13339.

[22] J.Alvarez et al, *Phys. Rev. B*, **45**(1992), 14042.

[23] R.Klasges et al, *Phys. Rev. B*, **56**(1997), 10801.

[24] И.И.Пронин, М.В.Гомоюнова, Д.Е.Малыгин и др., *ФТТ*, **50**(2008), 533.

[25] A.Mascaraque et al, *Phys. Rev. B*, **55**(1997), R7315.

[26] G.Kresse, D.Joubert, *Phys. Rev.*, **59**(1999), p1758.

[27] K.Laasonen, A.Pasquarello, R.Car, C.Lee, D.Vanderbilt, *Phys. Rev.*, **47**(1993), p10142.

[28] J.Perdew, K.Burke, M.Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**(1996), 3865.

[29] G.Kresse, J.Hafner, *Phys. Rev.*, **48**(1993), p13115.

[30] G.Kresse, J.Furthmöller, *Phys. Rev.*, **54**(1996), p11169.

[31] G.Kresse, J.Furthmöller, *Computer Material Science*, **6**(1996), 15.

[32] D.Vanderbilt, *Phys. Rev. B*, **41**(1990), 7892.

[33] H.J.Monkhorst, J.D.Pack, *Phys. Rev. B*, **13**(1976), 5188.

[34] Н.Г.Галкин, Д.Л.Горошко, В.О.Полярный и др. *Физика и техника полупроводников*, **41**(2007), вып. 9, 1085.

Theoretical Investigation of $FeSi_2$ Nanofilms and Interface Silicon/Iron Silicide

Alexander S. Fedorov
Alexander A. Kuzubov
Tatyana A. Kojevnikova
Zaxar I. Popov
Sergey G. Ovchinnikov

Electronic and geometric structure of β-phase of crystal $FeSi_2$ is investigated by DFT calculations at different isotropic and axial pressures. It is revealed unusial increasing of the dielectric gap under the pressures. Also it is investigated electronic and geometric structure of $FeSi_2$ nanofilms as well as silicon/iron silicide interface. It is defined that these nanofilms have surface reconstruction and corresponding conductivity. It is shown that contact of (001) silicon surface and corresponding surface of $\beta - FeSi_2$ silicide lead to narrow perfet interface having conductivity near fermi level mainly due to contribution of the silicide surface layers.

Keywords: surface physical chemistry, reconstruction, ab-initio calculations, silicon, silicide.