

13,05

Наноструктуры ферромагнитный металл/полупроводник на основе силицидов железа

© С.Г. Овчинников¹⁻³, С.Н. Варнаков^{1,2}, С.А. Лященко², И.А. Тарасов^{1,2}, И.А. Яковлев², Е.А. Попов², С.М. Жарков¹, Д.А. Великанов¹, А.С. Тарасов¹, В.С. Жандун^{1,2}, Н.Г. Замкова¹

¹ Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия

² Сибирский государственный аэрокосмический университет им. акад. М.Ф. Решетнева, Красноярск, Россия

³ Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“, Москва, Россия

E-mail: sgo@iph.krasn.ru

Ферромагнитные монокристаллические эпитаксиальные пленки Fe₃Si и поликристаллические пленки Fe₅Si₃ получены на подложках Si методом молекулярно-лучевой эпитаксии с *in situ* контролем структуры, оптических и магнитных свойств. Обсуждаются результаты структурных, магнитных и оптических измерений. Экспериментальные данные сравниваются с результатами микроскопического расчета спин-поляризованной электронной структуры, спектров диэлектрической проницаемости и оптической проводимости.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 16-13-00060).

1. Введение

Наноструктуры на основе кремния — основного материала современной электроники — и ферромагнитных силицидов представляют большой интерес в связи с широким спектром их возможного применения. Эпитаксиальные пленки Fe₃Si интенсивно исследуются последнее десятилетие с целью создания устройств спинтроники [1–4]. Высокая спиновая поляризация силицида железа Fe₃Si также открывает возможности для создания ферромагнитных периодических структур, таких как магнитофотонные кристаллы [5]. Кроме того, благодаря их магниторезонансным свойствам [6] эпитаксиальные пленки Fe₃Si способны найти применение в датчиках слабых магнитных полей и могут использоваться в качестве активного материала в различных электрически управляемых устройствах микроволнового (СВЧ) диапазона. В свою очередь ферромагнитный силицид Fe₅Si₃, имеющий температуру Кюри около 390 К, оказывается весьма актуальным для применения в термомагнитных преобразователях энергии [7]. Имеются также свидетельства наличия эффекта гигантского магнетосопротивления, обусловленного формированием наноразмерных частиц Fe₅Si₃ в матрице кремния [8]. Первые попытки создания наноструктур Fe/Si не привели к успеху из-за формирования металлосилицидных фаз в интерфейсе, которые подавляли спин-поляризованный транспорт в полупроводниковом слое. Рядом исследователей были получены эпитаксиальные пленки различных силицидов, таких как FeSi₂, FeSi со структурой CsCl, Fe₃Si на подложках Si [9–14]. Исследования эффекта Мессбауэра с изотопическими слоями ⁵⁷Fe оказались очень полезными для идентификации различных силицидных фаз [15]. Тем не менее полностью силицидных гетероструктур нам неизвестно, в работе [16] сообщается о росте

гетероструктуры Fe₃Si/Ge/Fe₃Si/Si(111). Необходимость введения полупроводникового слоя Ge вместо Si обусловлена более низкой температурой эпитаксиального роста германия на Fe₃Si, которую нежелательно поднимать во избежание неконтролируемого роста силицидов в интерфейсе. Дополнительный интерес к металлосилицидам обусловлен их значительными термоэлектрическими свойствами [17]. Поэтому требуются дальнейшие исследования в области технологий создания силицидных гетероструктур и поиска новых силицидных фаз с заданными магнитными и транспортными свойствами. Недавно нами была отработана технология получения монокристаллических слоев ферромагнитного силицида Fe₃Si на подложках Si(111) методом молекулярно-лучевой эпитаксии [6], а также поликристаллических пленок Fe₅Si₃ [18]. В равновесном состоянии фаза Fe₅Si₃ существует только при высоких температурах, исключая интерес к ее возможным магнитным свойствам. В настоящей работе приводятся результаты измерений магнитных свойств и оптических спектров Fe₅Si₃ в сравнении с полученными ранее данными для Fe₃Si, а также их сравнение с результатами *ab initio* расчетов электронной структуры и различных функций отклика, включая спектр оптической проводимости. Нами получена оценка величины статической электропроводности. Знание электронной структуры необходимо для понимания спин-поляризованного транспорта, а также для формирования термоэлектрических свойств.

2. Свойства ферромагнитных пленок Fe₃Si и Fe₅Si₃

Монокристаллическая пленка Fe₃Si была получена путем одновременного осаждения железа и кремния на

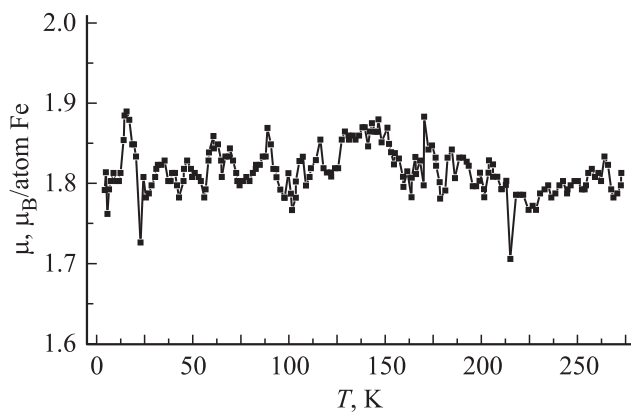


Рис. 1. Температурная зависимость намагниченности $\text{Fe}_3\text{Si}/\text{Si}$ в магнитном поле $H = 200$ Ое.

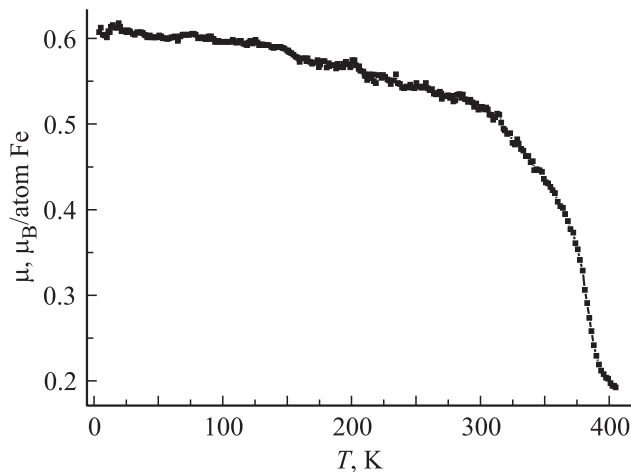


Рис. 2. Температурная зависимость намагниченности Fe_5Si_3 в магнитном поле $H = 50$ Ое.

атомарно-чистую поверхность подложки Si(111) (удельное сопротивление $5-10 \Omega \cdot \text{cm}$, допирование — бор B^5) в условиях сверхвысокого вакуума на модернизированной установке молекулярно-лучевой эпитаксии „Ангара“. Базовый вакуум в технологической камере составлял $6.7 \cdot 10^{-8}$ Па. Перед синтезом подложка подвергалась химической обработке с последующим термическим отжигом в сверхвысоком вакууме. Одновременное напыление железа и кремния осуществлялось методом термического испарения из двух эффузионных ячеек Кнудсена, изготовленных из высокотемпературного нитрида бора. Скорости осаждения отдельных материалов были откалиброваны методом лазерной эллипсометрии, что обеспечивало стехиометрическое для Fe_3Si соотношение скоростей потоков $\text{Si} : \text{Fe} \approx 0.57$. Процесс формирования структуры контролировался *in situ* быстродействующим лазерным эллипсометром ЛЭФ-751М [6] и методом дифракции отраженных быстрых электронов. Интегральная толщина слоя Fe_3Si по данным спектральной эллипсометрии составила ~ 27 nm.

Поликристаллическая пленка Fe_5Si_3 была получена методом поочередного осаждения субнанометровых слоев Fe и Si на поверхность $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ при температуре подложки 330 К в сверхвысоком вакууме. Поочередное осаждение слоев Fe и Si производилось путем термического испарения из эффузионных ячеек Кнудсена. Толщина для каждого слоя железа и кремния была в диапазоне 0.5–0.8 nm. Суммарная толщина структуры Fe–Si составила около 27 nm в пересчете на плотность массивных чистых материалов или $10.7 \pm 0.6 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ для Fe и $3.1 \pm 0.1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ для Si. После осаждения образец отжигался в сверхвысоком вакууме при температуре 720 К в течение 30 min [18]. Рентгеноструктурный анализ образца на порошковом дифрактометре D8 ADVANCE ($\text{CuK}_{\alpha 1,2}$ -излучение, Ni-фильтр) с линейным детектором VANTEC показал наличие фазы Fe_5Si_3 . Следует отметить, что в объемном виде эта фаза существует лишь при высоких температурах и при комнатной температуре термодинамически неустойчива.

Температурная зависимость намагниченности измерялась методом СКВИД-магнитометрии в интервале температур 4–400 К. Для пленки Fe_3Si намагниченность практически не зависит от температуры в этом диапазоне (рис. 1), что согласуется с величиной температуры Кюри $T_C = 850$ К. Как видно из рис. 2, для Fe_5Si_3 температура Кюри много ниже ($T_C \approx 390$ К).

Определение энергетической зависимости оптической проводимости в настоящей работе проводилось на основе данных многоугловой спектральной эллипсометрии с помощью метода, подробно описанного в работе [19]. В расчетах была использована оптическая модель однородной изотропной пленки с неизвестными толщиной и диэлектрической проницаемостью на изотропной подложке Si с известными оптическими характеристиками. Измерения проводились на быстродействующем спектральном эллипсометре Эллипс-1891 при $T = 296$ К.

3. Особенности электронной структуры и оптическая проводимость в Fe_3Si и Fe_5Si_3

Электронная структура Fe_3Si была рассчитана в рамках теории функционала плотности в обобщенном градиентном приближении (GGA). Спектр квазичастичных возбуждений был получен как в несамосогласованном G_0W_0 (G_0W_0 — несамосогласованный массовый оператор с нулевыми функциями Грина и линией взаимодействия), так и в различных самосогласованных scGW-приближениях (scGW — самосогласованный массовый оператор с „одетыми“ линиями) без учета и с учетом вершинных поправок (в форме из TDDFT — теории функционала плотности, зависящего от времени). Во всех вариантах GW (GW — массовый оператор в приближении Хедина) в качестве начального шага итераций использовалась зонная структура из

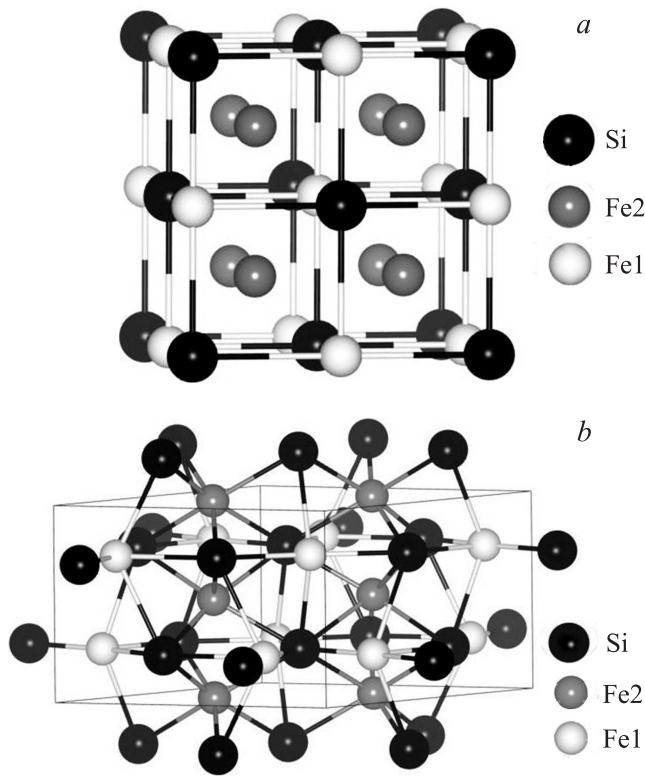


Рис. 3. Структура Fe₃Si (a), Fe₅Si₃ (b) с двумя неэквивалентными ионами железа.

Таблица 1. Заполнение орбиталей для разных позиций и фаз в Fe₃Si

Ион	Орбиталь	FM		PM
		↑	↓	
Fe1 (2.5 μВ)	<i>t</i> _{2g}	0.84	0.51	0.56
	<i>e</i> _g	0.92	0.18	0.69
Fe2 (1.5 μВ)	<i>t</i> _{2g}	0.79	0.57	0.70
	<i>e</i> _g	0.77	0.38	0.53

Примечание. FM и PM — ферромагнитная и парамагнитная фазы соответственно.

Таблица 2. Заполнение орбиталей для разных позиций и фаз в Fe₅Si₃

Ион	Орбиталь	FM		PM
		↑	↓	
Fe1 (1.9 μВ)	<i>t</i> _{2g} (<i>xy</i>)	0.81	0.37	0.52
	<i>t</i> _{2g} (<i>xz</i>)	0.82	0.34	0.62
	<i>e</i> _g (<i>z</i> ²)	0.80	0.46	0.62
	<i>e</i> _g (<i>x</i> ² - <i>y</i> ²)	0.76	0.59	0.72
Fe2 (1.3 μВ)	<i>t</i> _{2g} (<i>xy</i>)	0.74	0.58	0.66
	<i>t</i> _{2g} (<i>xz</i>)	0.79	0.40	0.61
	<i>e</i> _g (<i>z</i> ²)	0.74	0.57	0.66
	<i>e</i> _g (<i>x</i> ² - <i>y</i> ²)	0.73	0.57	0.65

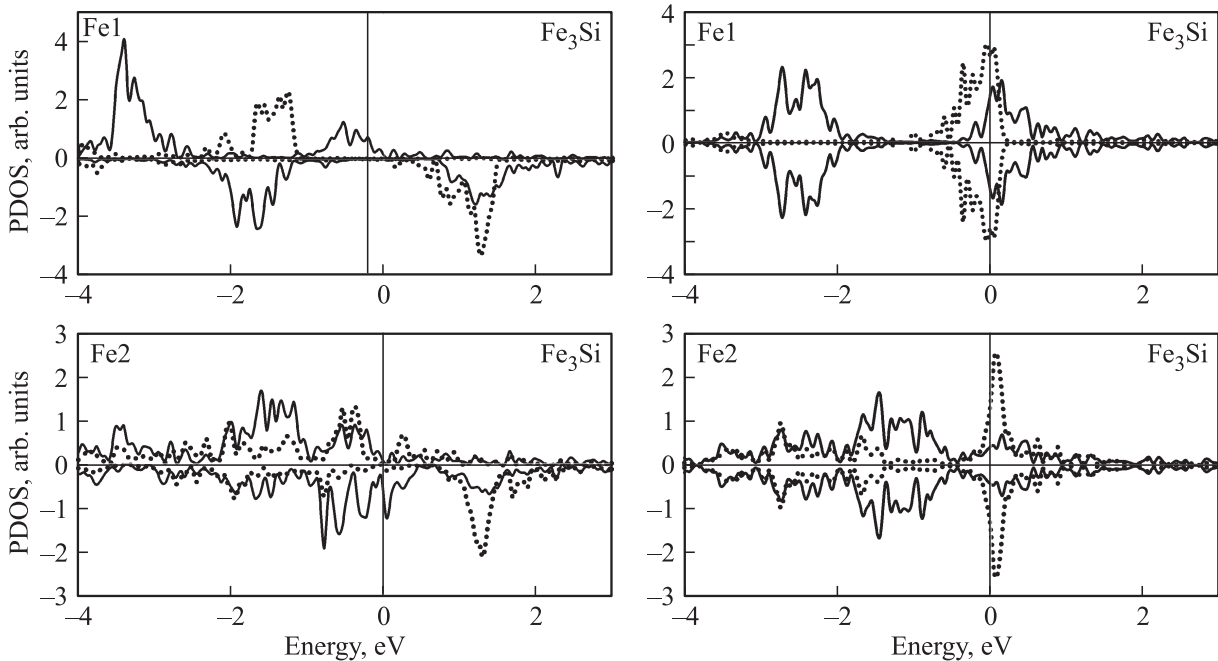


Рис. 4. Парциальные плотности состояний (PDOS) *d*-орбиталей железа Fe₃Si. Сплошная линия — *t*_{2g}-орбитали, пунктирная — *e*_g-орбитали. Слева — в ферромагнитной фазе, справа — в парамагнитной фазе (приближение GGA теории функционала плотности).

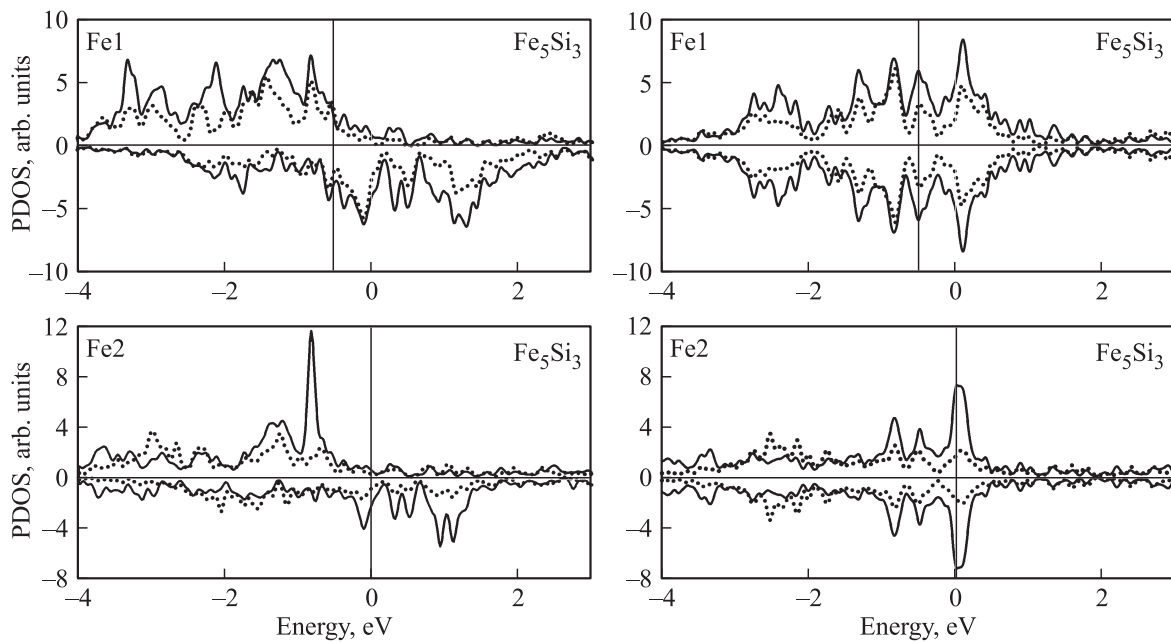


Рис. 5. Парциальные плотности состояний d -орбиталей железа Fe_5Si_3 . Сплошная линия — t_{2g} -орбитали, пунктирная — e_g -орбитали. Слева — в ферромагнитной фазе, справа — в парамагнитной фазе (приближение GGA теории функционала плотности).

GGA-расчета [20]. Спектральные веса электронных возбуждений наиболее сильно меняются в тех областях зоны Бриллюэна, где вклад в формирование зон начинают вносить d -электроны. Наиболее хорошо согласуются с экспериментально измеренными на наших образцах спектрами действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости, коэффициентами поглощения и отражения результаты расчетов в scGW-приближении [20]. Магнитное состояние формируется вкладами двух структурно-неэквивалентных ионов железа. Заполнение различных орбиталей для каждой из позиций представлено в табл. 1 и 2.

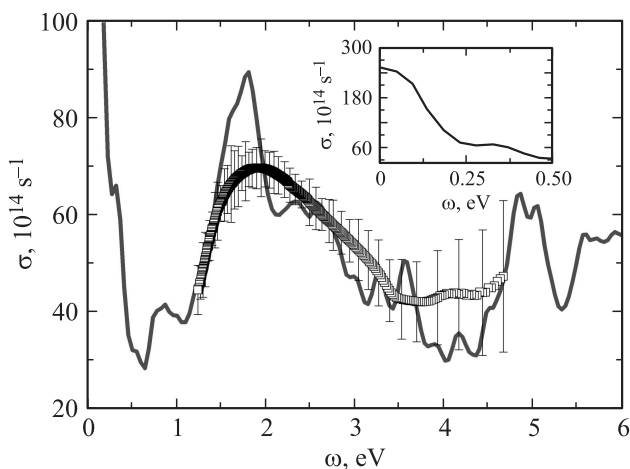


Рис. 6. Оптическая проводимость Fe_3Si : теоретический расчет в рамках самосогласованного метода scGW (сплошная линия) и экспериментальные результаты (символы). На вставке — рассчитанная проводимость при низких частотах.

Ионы Fe1 имеют восемь ближайших соседей Fe2 в кубическом окружении и магнитный момент $M_1 = 2.52 \mu_B$ (рис. 3). Ионы Fe2 находятся в тетраэдрическом окружении из ионов Fe1 и Si, их магнитный момент равен $M_2 = 1.34 \mu_B$. На рис 4 представлены плотности состояний Fe_3Si в ферромагнитной и парамагнитной фазах отдельно для каждой позиции железа, а на рис. 5 — то же самое для Fe_5Si_3 .

Сравнение зонных структур обоих силицидов в ферромагнитном и парамагнитном состояниях показывает, что трансформация зонной структуры при магнитном упорядочении происходит более сложно, чем в простой модели Стонера. В то же время для обоих силицидов в парамагнитном состоянии имеется пик в плотности состояний на уровне Ферми, способствующий выполнению критерия Стонера.

4. Обсуждение результатов

Для сравнения рассчитанных и измеренных экспериментально электронных свойств Fe_3Si мы приводим на рис. 6 спектры оптической проводимости. Видно, что есть качественное согласие с экспериментом при частотах, доступных в наших измерениях. В этом диапазоне частот доминирующий вклад в проводимость вносят межзонные переходы. При учете внутризонных переходов низкочастотная расходимость обрезается величиной статической проводимости. В рамках зонных расчетов возможна оценка статической проводимости в модели Друде–Лоренца $\sigma_0 = (\omega_p^2 \tau) / 4\pi$, в которую входят вычисленные из первых принципов параметры

электронной структуры — плазменная частота ω_p — и один феноменологический параметр — время релаксации τ . При типичном для $3d$ -металлов значении времени релаксации $\tau = 10$ fs [21] мы получили для Fe_3Si величину статической проводимости $\sigma_0 = 2.5 \cdot 10^6$ S/m. Измеренная на наших образцах проводимость при температуре 6.7 К оказалась равной $\sigma_0 = 1.82 \cdot 10^6$ S/m. Сравнивая с проводимостью чистого железа 10^7 S/m, видим, что у силицида Fe_3Si проводимость меньше, чем у чистых металлов, хотя он и является металлическим соединением. Намного меньшее значение температуры Кюри (390 К) для фазы Fe_5Si_3 может обуславливать более сильные спиновые флуктуации и их влияние на проводимость и термоэлектрические свойства в области температур $T \sim 300$ – 500 К по сравнению с имеющими место для Fe_3Si .

Согласно формуле Иоффе для термоэлектрической добротности, высококачественный термоэлектрический материал должен одновременно иметь высокую электропроводность, большую термоэдс и низкую теплопроводность. Металлы имеют высокую проводимость, но большую теплопроводность и низкую термоэдс. Влияние пространственной неоднородности в наших наноструктурах дает основание надеяться на уменьшение теплопроводности. Термоэлектрические свойства созданных наноструктур являются предметом экспериментального исследования в настоящее время.

Авторы выражают глубокую благодарность И.С. Сандалову за плодотворное обсуждение и помощь в интерпретации полученных результатов.

Список литературы

- [1] H.Y. Hung, S.Y. Huang, P. Chang, W.C. Lin, Y.C. Liu, S.F. Lee, M. Hong, J. Kwo. *J. Cryst. Growth* **323**, 372 (2011).
- [2] T. Yoshitake, D. Nakagauchi, T. Ogawa, M. Itakura, N. Kuwano, Y. Tomokiyo, T. Kajiwara, K. Nagayama. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 262505 (2005).
- [3] Y. Ando, K. Hamaya, K. Kasahara, Y. Kishi, K. Ueda, K. Sawano, T. Sadoh, M. Miyao. *Appl. Phys. Lett.* **94**, 182105 (2009).
- [4] Y. Fujita, S. Yamada, Y. Ando, K. Sawano, H. Itoh, M. Miyao, K. Hamaya. *J. Appl. Phys.* **113**, 013916 (2013).
- [5] Y. Maeda, T. Ikeda, T. Ichikawa, T. Nakajima, B. Matsukura, T. Sadoh, M. Miyao. *Phys. Procedia* **11**, 200 (2011).
- [6] 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).
- [7] A. Post, C. Knight, E. Kisi. *J. Appl. Phys.* **114**, 033915 (2013).
- [8] K.S.K. Varadwaj, K. Seo, J. In, P. Mohanty, J. Park, B. Kim. *Am. Chem. Soc.* **129**, 8594 (2007).
- [9] H. von Kanel, R. Stalder, H. Sirringhaus, N. Onda, J. Henz. *Appl. Surf. Sci.* **53**, 196 (1991).
- [10] H. von Kanel, K.A. Mader, E. Muller, N. Onda, H. Sirringhaus. *Phys. Rev. B* **45**, 13807 (1992).
- [11] E.V. Chubunova, I.D. Khabelashvili, Y.Y. Lebedinskii, V.N. Nevolin, A. Zenkevich. *Thin Solid Films* **247**, 39 (1994).
- [12] G.J. Strijkers, J.T. Kohlhepp, H.J.M. Swagten, W.J.M. de Jonge. *Phys. Rev. B* **60**, 9583 (1999).
- [13] M.V. Gomoyunova, D.E. Malygin, I.I. Pronin, A.S. Voronchikhin, D.V. Vyalikh, S.L. Molodtsov. *Surf. Sci.* **601**, 5069 (2007).
- [14] H.F. Hsu, H.Y. Wu, Y.T. Huang, T.H. Chen. *Jpn. J. Appl. Phys.* **48**, 08JB09 (2009).
- [15] M. Fanciulli, G. Weyer, H. von Kanel, N. Onda. *Phys. Scripta T* **54**, 16 (1994).
- [16] S. Yamada, M. Miyao, K. Hamaya. In: *Proc. of 7th Int. Silicon-Germanium Technology and Device Meeting (ISTDM)*. Singapore (2014). P. 55.
- [17] *Thermoelectrics handbook: macro to nano* / Ed. D.M. Rowe. CRC Press, Taylor & Francis Group (2006). 954 p.
- [18] С.А. Лященко, З.И. Попов, С.Н. Варнаков, Е.А. Попов, М.С. Молокеев, И.А. Яковлев, А.А. Кузубов, С.Г. Овчинников. *ЖЭТФ* **147**, 1023 (2015).
- [19] F.K. Urban III, D. Barton, T. Tiwald. *Thin Solid Films* **518**, 1411 (2009).
- [20] I. Sandalov, N. Zamkova, V. Zhandun, I. Tarasov, S. Varnakov, I. Yakovlev, L. Solovyov, S. Ovchinnikov. *Phys. Rev. B* **92**, 205129 (2015).
- [21] Н. Ашкрофт, Н. Мермин. *Физика твердого тела*. Мир, М. (1979). 795 с.

Публикация материалов Симпозиума завершена.