

06

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

© В.Г. Заводинский,<sup>1</sup> Н.И. Плюснин,<sup>2,3</sup> О.А. Горкуша<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Хабаровское отделение Института прикладной математики ДВО РАН, 680000 Хабаровск, Россия

<sup>2</sup>Военная академия связи им. маршала Советского Союза С.М. Буденного, 194064 Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup>Институт автоматизации и процессов управления ДВО РАН, 690041 Владивосток, Россия  
e-mail: plusnin@dvo.ru

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 Fe<sub>2</sub>Si и FeSi на нормальной и соответственно сжатой подложке, а затем последовательно формируются 2D-SWL Fe и 3D-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 ре-

альных 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. Кро-

ме 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 ВР 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 плазменных потерь в процессе роста нескольких монослоев Cr на Si(111) и SiO<sub>x</sub> [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 *d*-электронов 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<sub>x</sub> 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 *3d*-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 термически-активируемой диффузии). Кроме того, необходимо было обобщение (с учетом SWL) на другие переходные *3d*-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 ВР, 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 K SWL Fe на Si(001) после мгновенного осаждения слоев Fe. При этом слои Fe состоят из атомных цепочек, которые ложатся в потенциально-выгодное положение — 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 состоянии с минимумом свободной энергии. В конечном итоге, при определенной толщине SWL достигается его вертикальный размер, равный минимальной критической толщине (МСТ), при которой формируется трехмерный кластер — зародыш из нескольких атомов, и после которой происходит переход от SWL к ВР.

В отсутствие когерентности решеток адсорбата (Fe) и подложки (Si) в условиях заморозки и для идеально-гладкой поверхности (001) подложки, вероятнее всего, что значение МСТ лежит между двумя ML и двумя атомными диаметрами (a.d.). Таким образом, значение МСТ может находиться в интервале от 2 до 3.2 ML (с учетом того, что 1 a.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 a.d. Поэтому этот фактор будет работать после формирования объемного окружения в SWL, и интервал МСТ может превысить 3.2 ML. Такое увеличение толщины МСТ (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 трехмер-

ный 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)  $7 \times 7$  размером 49 атомов состоит из чередующихся ячеек „un-fault“ и „fault“, каждая из которых содержит по 6 атомов 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 атомов Si атомами металла в ячейках „un-fault“ и „fault“. При этом благодаря поверхностной диффузии (если есть достаточный нагрев) произойдет равномерное заполнение этих ячеек адсорбатом, что приведет к образованию при субмонослойных покрытиях так называемых „магических“ кластеров, упорядоченных в структуру  $7 \times 7$  [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°, который образуется в системе Cr-Si(111) при напылении нескольких монослоев на умеренно-нагретую подложку [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)  $7 \times 7$  наблюдается и формирование „магических“  $7 \times 7$  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 CsCl [23]. А аналогия в части „магических“ кластеров Cr на Si(111) со структурой  $7 \times 7$  только качественная, поскольку на Si(001) кластеры могут проявляться только в виде цепочек из атомов Fe, что приведет к структуре  $2 \times 1$ .

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.

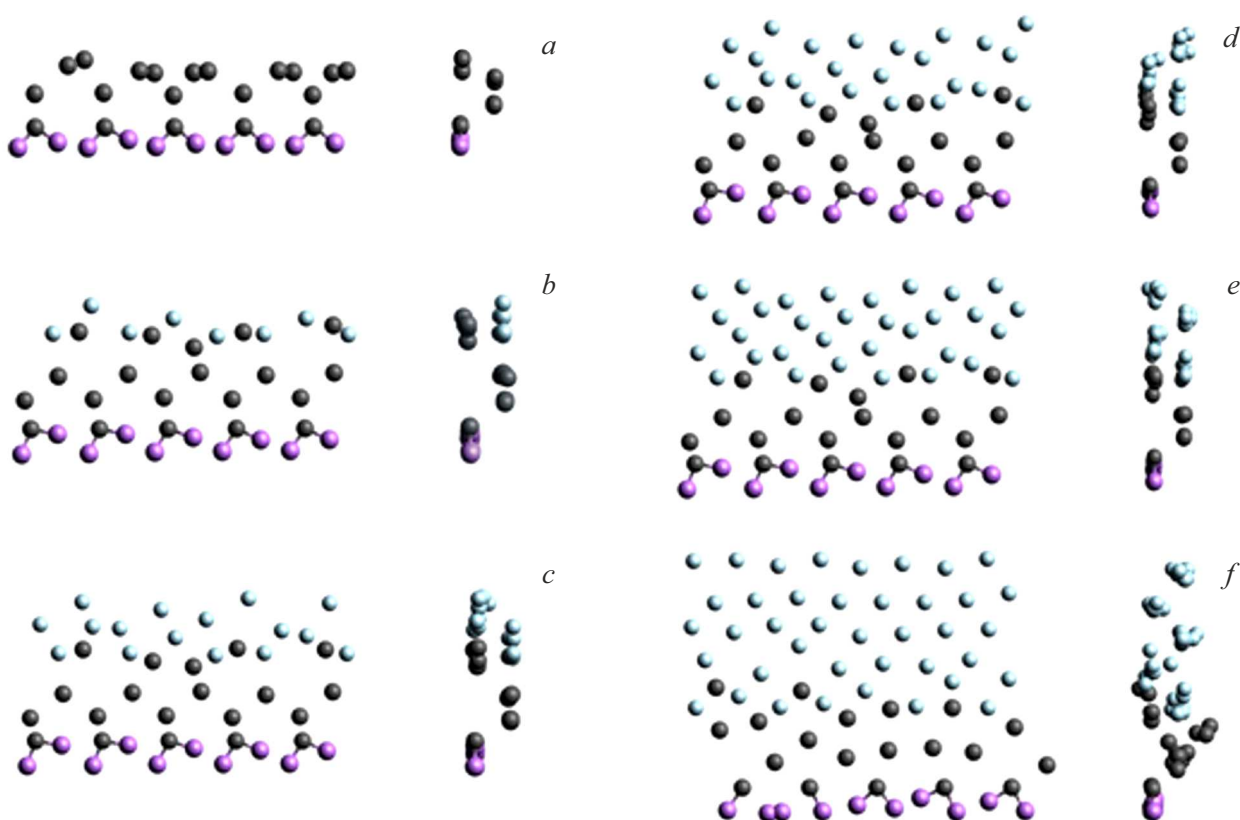
## 2. Методика моделирования и расчета

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 слой-цепочку 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 *a* 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 ( $1.2 \cdot 10^{15}$  at/cm<sup>2</sup>). 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 суперъячейки 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  $c(Z)$  суперъячеек были равны, соответственно: 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.

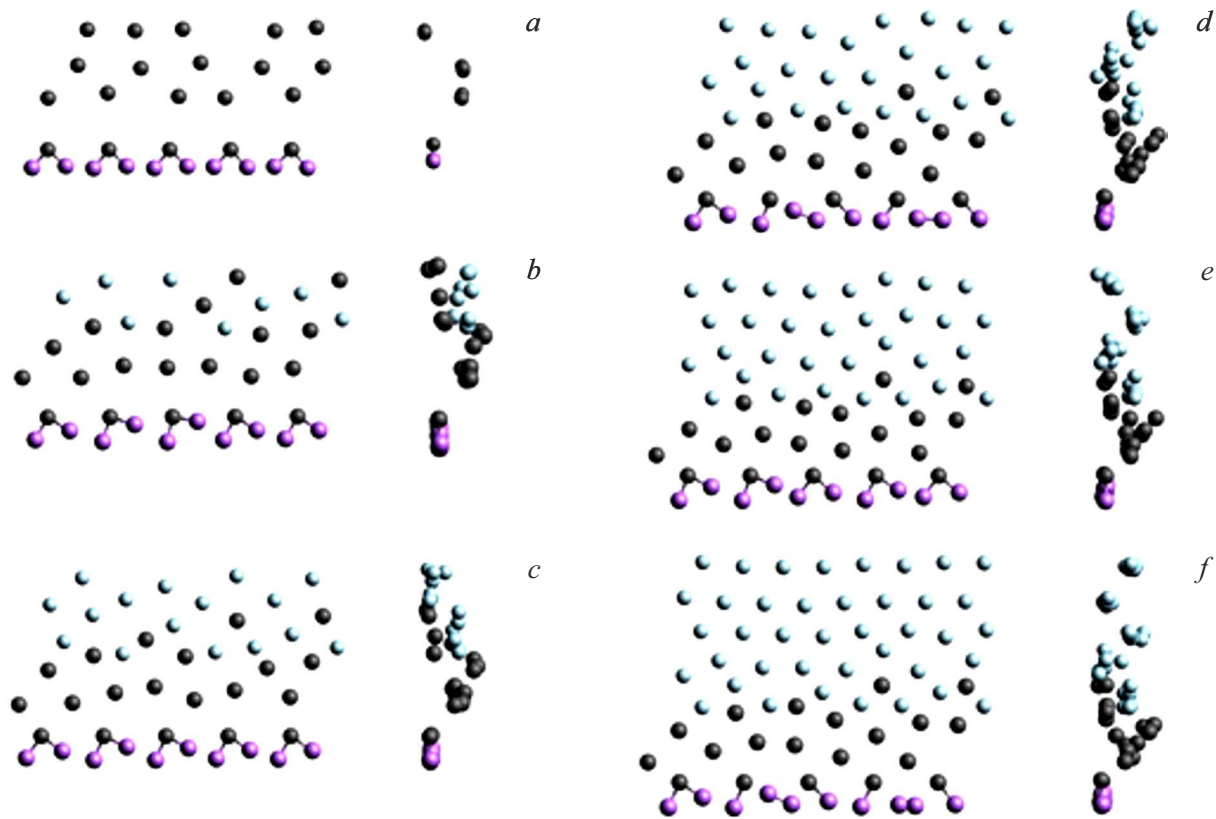
Вначале проводили расчет системы со слоем железа толщиной в 1 a.d. Fe. А после достижения в нем равновесия, наносили второй слой такой же толщины и так далее... Атомы Fe наносили на некотором расстоянии от подложки в виде линейных цепочек в промежутках между верхними рядами поверхности (001) Si. В варианте В, 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



**Рис. 2.** Атомное строение сжатой суперъчейки 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.

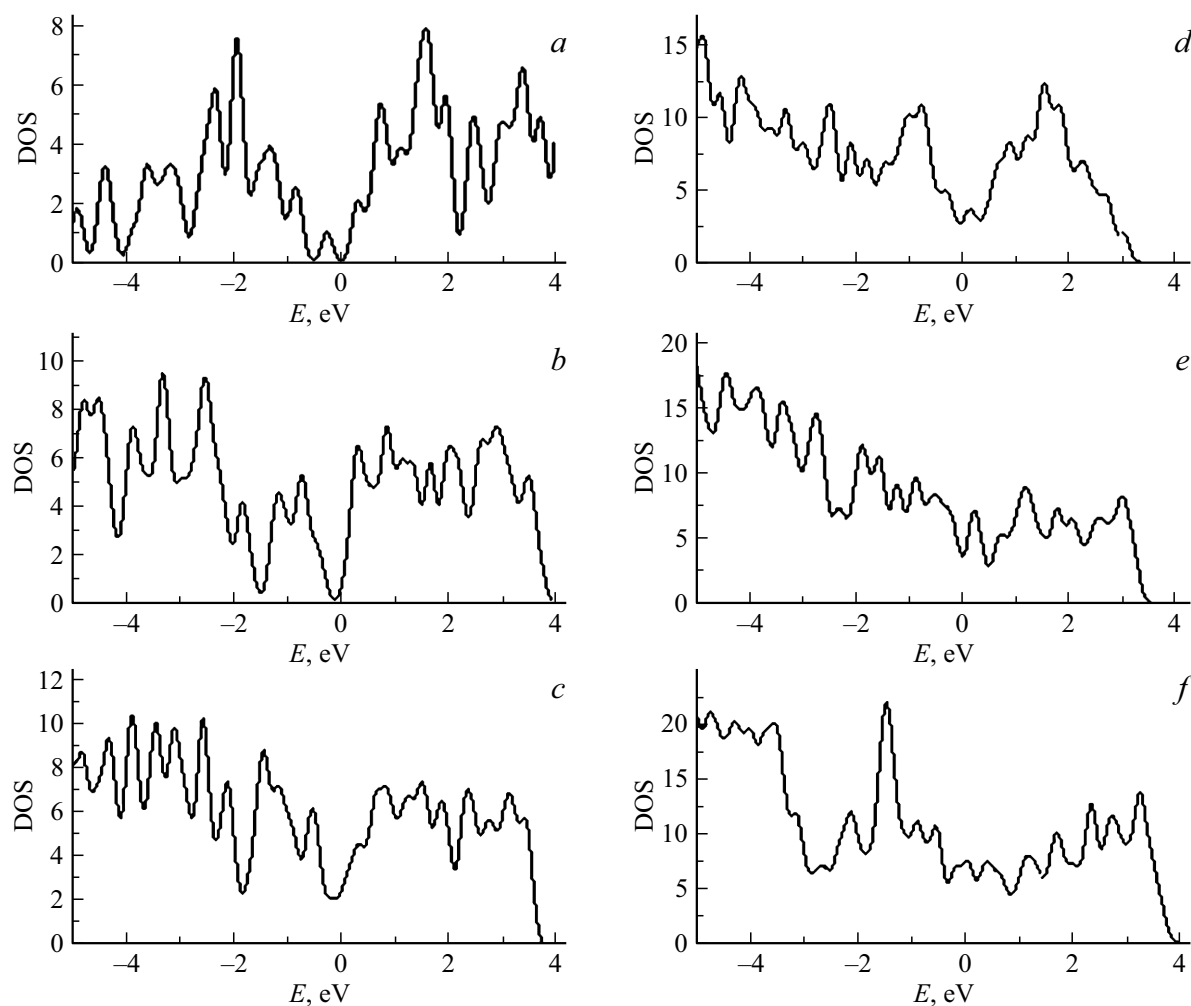
виде „змейки“ из смещенных поочередно вверх и вниз атомов и расположилась в углублениях между верхними атомными рядами Si. В результате этого, атомы Fe сформировали слой 2D-SWL среднего состава  $\text{Fe}_2\text{Si}_{1+x}$  ( $x = 0.25$ ), в котором атомы Fe имели 2-х кратную координацию с ближайшими соседними атомами Si. При этом атомы Fe сместили соседние атомы Si, образовали с ними боковую связь и оставили один атом Si (посередине ячейки) несвязанным. Отметим, что к составу  $\text{Fe}_2\text{Si}_{1+x}$  близок состав  $\text{Fe}_5\text{Si}_3$  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“ посередине 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 3D-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 накаливаемой 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 координацией в 10 атомов, похожая на этом шаге на *bcc*-решетку в эксперименте В, но расширенная



**Рис. 3.** Электронная структура нормальной суперъямки 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.

по отношению к ней по глубине (перпендикулярно фронтальной плоскости).

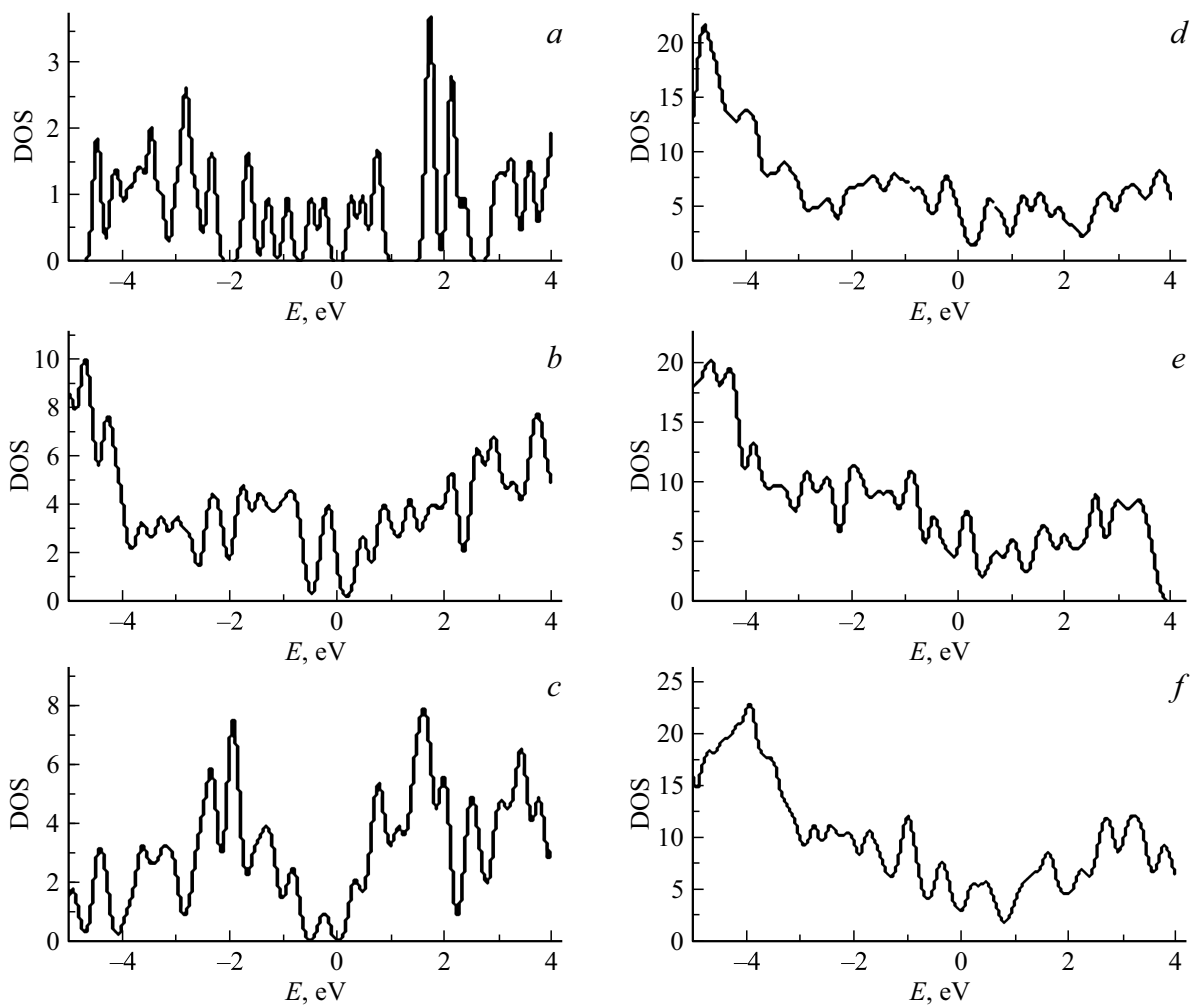
При этом произошла коренная перестройка атомов в подложке Si: они поменяли тип упаковки, и перешли в такое же фронтальное положение, как в случае эксперимента В, где подложка было сжата перпендикулярно фронтальному направлению (рис. 2, *f*). Этот тип упаковки атомов Si вероятнее всего соответствует гексагональной 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 CoSi<sub>2</sub> [37]. В этом случае решетка Fe претерпевала тетрагональное искажение на первой стадии, а на второй стадии (в более толстых слоях) релаксировала к своей естественной *fcc*-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.



**Рис. 4.** Электронная структура сжатой суперъязычки 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.

Отметим, что в обоих экспериментах А и В силицидный состав 2D-SWL на 1-м шаге осаждения (рис. 1, *b*, 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 А, но менее плотно и более разупорядочно, 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 дефор-

мированной гексагональной фазы высокого давления Si (см. выше). В экспериментах А (рис. 1, *f*) и В (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 А в отличие от эксперимента В сформировалась метастабильная фаза. Об этом говорит то, что энергия системы на этом шаге в эксперименте А была в среднем на 1.73 Ry выше, чем в эксперименте В.

### 3.2. Изменение электронной структуры по мере осаждения слоев Fe

Отличие структуры DOS подложек Si в экспериментах А (рис. 3, *a*) и В (рис. 4, *a*) состояло в том, что в эксперименте В фронтальное сжатие решетки Si(001) и ее разуплотнение по толщине (см. выше) привело к дегибридации 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  $\text{Fe}_2\text{Si}_{1+x}$  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 А (рис. 3) и В (рис. 4) на 1-м, 2-м и 3-м шагах могут быть связаны с формированием на 1-м шаге различных типов силицидных связей ( $\text{Fe}_2\text{Si}$  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 А структура DOS на этом шаге существенно отличалась от структуры DOS *bcc*-Fe в эксперименте В. 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 А — метастабильной BP с *bc*-тетрагональной решеткой Fe и в эксперименте В — стабильной BP с *bcc*-решеткой (для которой характерен минимум DOS вблизи энергии 1 eV).

Сопоставление полученных результатов в эксперименте А 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  $\langle 011 \rangle$  состояния подложки кремния рост твердого смачивающего слоя железа происходит с формированием на первой стадии 2D-силицида. После 2D-силицида последовательно формируются 2D- и 3D-смачивающие 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 А- и 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

- [1] 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). [M.V. Gomyunova, 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>]
- [7] 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](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. Ilyashchenko, 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](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](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). [https://doi.org/10.1016/s0010-4655\(97\)00117-3](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](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](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](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. Ilyashchenko, S.V. Krylov, S.A. Kitan'. Tech. Phys. Lett., **33** (6), 486 (2007). <https://doi.org/10.1134/s1063785007060132>]
- [33] L. Fan, D. Yang, D. Li. Materials, **14** (14), 3964 (2021). <https://doi.org/10.3390/ma14143964>
- [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](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](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. Bertoni, 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](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](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>