

01;11

## Компьютерное моделирование из первых принципов адсорбции монослоя Fe на Si(111)

© А.А. Алексеев,<sup>1</sup> И.А. Куянов,<sup>1</sup> А.В. Зотов<sup>1,2</sup><sup>1</sup> Институт автоматизации и процессов управления ДВО РАН, 690041 Владивосток, Россия<sup>2</sup> Дальневосточный государственный университет, 690950 Владивосток, Россия  
e-mail: alekseev@iacp.dvo.ru

(Поступило в Редакцию 18 декабря 2008 г. В окончательной редакции 26 марта 2009 г.)

В приближении обобщенного градиента теории функционала плотности проведено компьютерное моделирование адсорбции монослоя атомов Fe на Si(111). Показано, что в процессе осаждения происходит перемешивание атомов Fe и Si с последующим замещением атомов Si и формированием силицидоподобной пленки, в состав которой входят домены двух типов: со структурой A8 и B8. Анализ атомного строения этого соединения показывает, что формирование такой границы раздела позволяет получить как пленку FeSi (со структурой типа CsCl), так и FeSi<sub>2</sub> (со структурой типа CaF<sub>2</sub>).

PACS: 61.43.Bn, 68.35.Fx, 71.15.Mb

### Введение

Электрические [1,2] и магнитные [3,4] свойства пленок силицидов железа на поверхности кремния являются объектами интенсивных исследований. Результаты изучения роста этих пленок указывают на высокую зависимость их качества и морфологии от условий, в которых этот рост происходит. Структура силицида напрямую зависит от атомного строения границы раздела пленка—подложка, которая формируется на первом этапе осаждения атомов железа. Таким образом, исследования начальной стадии адсорбции атомов железа на поверхности кремния позволяют получить важную информацию о свойствах формируемой границы раздела и механизме роста силицидной пленки, что в свою очередь открывает возможность улучшить ее электрические и магнитные свойства.

Результаты работы по изучению начального этапа адсорбции [5–7] свидетельствуют о высокой химической активности атомов железа на поверхности Si(111). Это выражается в перемешивании атомов адсорбата и подложки с последующим замещением атомов кремния уже при комнатной температуре, как это было показано в исследовании [7] после обработки результатов рентгеновской фотоэлектронной дифракции. Расчет атомного строения ряда моделей позволил авторам лишь качественно интерпретировать размещение атомов железа в процессе адсорбции. В работе [8] с помощью комплекса методов (сканирующей туннельной микроскопии — СТМ, фотоэлектронной спектроскопии, спектроскопии ионного рассеяния, дифракции медленных электронов — ДМЭ — и дифракции быстрых электронов) было установлено, что в процессе осаждения при комнатной температуре атомы железа проникают на глубину, не превышающую толщины верхнего двойного слоя подложки Si(111)7 × 7, вытесняя часть атомов кремния

на поверхность, где они образуют неупорядоченные нанокластеры. В результате осаждения 0.5 монослоя (МС) Fe происходит полное разрушение реконструкции 7 × 7, и поверхностный период меняется на 1 × 1. При покрытии двумя МС образуется сплошная силицидная пленка, которая также имеет период 1 × 1. Последний результат согласуется с данными работы [9], полученными методами ДМЭ и СТМ. Однако выводы работы [9] относительно роста субмонослойных пленок Fe отличаются. В частности, в статье [9] предполагается, что атомы Fe, попадая на поверхность Si(111)7 × 7, смещают адатомы реконструкции, формируя с ними железокремниевые кластеры. При этом реконструкция 7 × 7 частично сохраняется вплоть до покрытия 0.9 МС. В работе [10] было показано, что после десятиминутного отжига одного МС Fe на Si(111) при 350°C от поверхности наблюдается четкая картина ДМЭ Si(111)1 × 1.

В работах [11,12] отражены подтвержденные экспериментально результаты моделирования системы Fe/Si(111) из первых принципов. Оптимальным покрытием для пленок моносилицида, выращенных на поверхности Si(111), является слой атомов Si, об этом свидетельствуют расчеты поной энергии моделей, описывающих поверхность моносилицида со структурой CsCl [11]. Расчеты позволили также установить атомное строение границы раздела тонкой пленки FeSi (с решеткой типа CsCl) и поверхности Si(111) [12].

Необходимо отметить, что методы моделирования атомного строения и электронной структуры из первых принципов по причине высокой вычислительной ресурсоемкости не позволяют в рассматриваемых системах учитывать влияние температуры. Тем не менее моделирование из первых принципов в совокупности с экспериментальными методами исследований является весьма информативным инструментом в изучении атомного строения поверхностных фаз. Описанное выше ча-

стичное несоответствие экспериментальных результатов работ [8,9] явилось следствием того, что однозначная интерпретация экспериментальных данных о поведении атомов железа на поверхности кремния представляет значительную проблему. Моделирование процесса адсорбции атомов Fe на поверхности Si(111) поможет в ее решении.

## 1. Методика расчета

Расчеты полной энергии адсорбционной системы Fe/Si(111) проводились зонным методом с использованием программы FHI96SPIN [13], реализующей расчет электронной структуры методом Кара–Паринелло [14] с учетом спин-поляризации. Обменно-корреляционное взаимодействие описывалось приближением обобщенного градиента Пердю–Ванга [15]. Использовался плоско-волновой базис с энергией обрезания 70 Ry. Псевдопотенциалы строились по схеме Хаманна [16] для кремния и Труллера–Мартинса [17] для железа при помощи программного пакета FHI96PP [18], при этом для кремния валентными полагались электроны  $3s$  и  $3p$ , для железа —  $3d$  и  $4s$  (использовались параметры для так называемого „жесткого“ псевдопотенциала железа [11]).

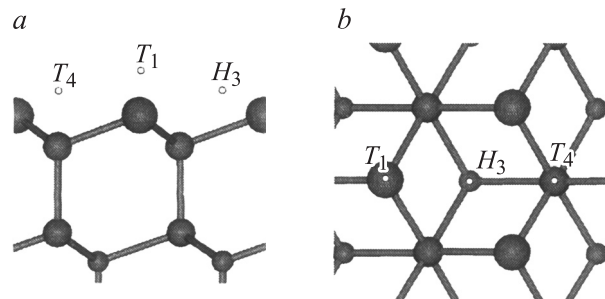
Поверхность Si(111) моделировалась периодическим набором пластин, состоящих из пяти двойных слоев кремния и терминированных с одной стороны атомами водорода. Атомы водорода и атомы кремния нижнего двойного слоя фиксировались, положение остальных атомов могло изменяться в процессе минимизации полной энергии системы. С учетом результатов работ [8,10] использовалась поверхностная ячейка  $1 \times 1$ . Вакуумный зазор, разделявший соседние пластины, был равен  $10 \text{ \AA}$ . С целью тестирования моделей для кристаллических решеток кремния и железа были рассчитаны постоянная решетки и объемный модуль упругости. Разница между расчетными и табличными значениями этих величин была в пределах одного процента.

## 2. Результаты и обсуждение

При исследовании осаждения монослоя атомов Fe на поверхность Si(111) рассматривалось два варианта поведения атомов адсорбата: послойный рост и перемешивание атомов Fe и Si. Начальная стадия процесса перемешивания, в свою очередь, может осуществляться как размещение атомов Fe в междоузлиях решетки Si или в качестве замещения атомов подложки атомами адсорбата.

### 2.1. Послойный рост пленки Fe на поверхности Si

Для моделирования послойного роста монослой атомов железа поочередно размещался в высокосимметричных адсорбционных местах: в  $T_1$  (позиция над атомом



**Рис. 1.** Высокосимметричные позиции адсорбции атома Fe на поверхности Si(111) $1 \times 1$ :  $T_1$ ,  $T_4$  и  $H_3$ . *a* — вид сбоку, *b* — вид сверху.

кремния первого слоя), в  $T_4$  (над атомом второго слоя), и, наконец, в  $H_3$  (над атомом четвертого слоя) (рис. 1). Атомы железа, располагавшиеся в позициях  $T_1$  или  $T_4$ , в процессе релаксации атомной структуры смещались в направлении позиции  $H_3$ . Атомы Fe, располагавшиеся в позиции  $H_3$  над поверхностью подложки, по завершении расчетов размещались между первым и вторым слоями Si. Этот результат свидетельствует о том, что в процессе адсорбции монослоя атомов Fe будет происходить перемешивание атомов адсорбата и подложки даже при достаточно низких температурах, что подтверждается результатами экспериментов [8].

Отметим, что в рамках послойного роста проводилось моделирование адсорбции атомов Fe и при покрытиях свыше одного МС (до пяти) [19]. Последовательность слоев сформированной пленки железа совпала с чередованием атомных плоскостей для кристаллической решетки типа объемно-центрированной кубической в направлении  $\langle 111 \rangle$ , однако эпитаксиальный рост происходил не на чистой поверхности кремния, а на тонкой пленке Si–Fe–Si.

### 2.2. Перемешивание с размещением атомов Fe в междоузлиях

Как упоминалось ранее, процесс перемешивания имеет два альтернативных механизма реализации: размещение атомов железа в междоузлиях решетки кремния и замещение атомов кремния атомами железа. В качестве систем, моделирующих размещение в междоузлиях, использовались структуры, полученные при расположении атомов железа в позиции  $H_3$  между первым и вторым слоями поверхности Si(111) $1 \times 1$  как с нормальной упаковкой верхнего двойного слоя, так и с дефектной (рис. 2). Данные модели эквивалентны структурам  $B7$  и  $A7$ , предложенным в работе [12]. Идентификатор модели интерпретируется следующим образом. Первый символ определяет отношение поверхностной ориентации силицидной пленки и подложки:  $A$  — совпадает,  $B$  — развернута на  $180^\circ$ . Второй символ — число атомов Si, связанных в атоме Fe (в нашем случае в силу малой толщины пленки одна связь Fe оборвана).

**Таблица 1.** Относительные значения энергии структур, формирующихся при адсорбции одного, МС атомов Fe на поверхности Si(111) в результате перемешивания

Структура	$\Delta E$ , eV
B8	0
A8	0.02
B7	0.7
A7	0.72

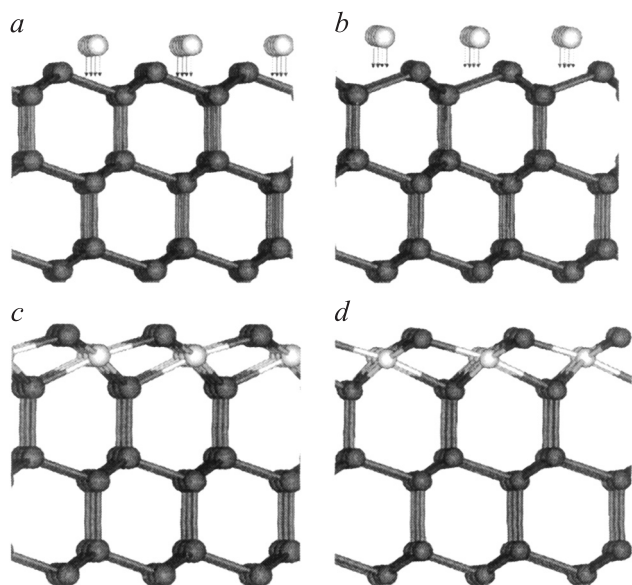
Система, описанная в разд. 3.1, аналогична модели B7, представленной в исследовании [12]. Вероятнее всего, энергетический барьер между Si(111)1 × 1 с нормальной упаковкой верхнего двойного слоя атомов Si и системой B7 невелик и легко преодолим за счет высокой химической активности атомов Fe. В процессе моделирования они разрывали связи двойного слоя кремния, формируя с атомами этого слоя тонкую силицидоподобную пленку. В результате размещения атомов железа между первым и вторым слоями кремния расстояние между этими слоями увеличилось с 0.84 до 1.76 Å, при этом расстояние между первым слоем Si и слоем Fe стало равным 0.68 Å, а между слоем Fe и вторым слоем Si — 1.08 Å. Расстояние Fe–Si лежало в пределах 2.33–2.46 Å. В процессе атомной релаксации система A7 вела себя аналогично модели B7, и по завершении расчетов кристаллографические параметры этих систем были близки. Относительные значения энергии данных

систем приведены в табл. 1. За нуль взята полная энергия системы, эквивалентной модели B8.

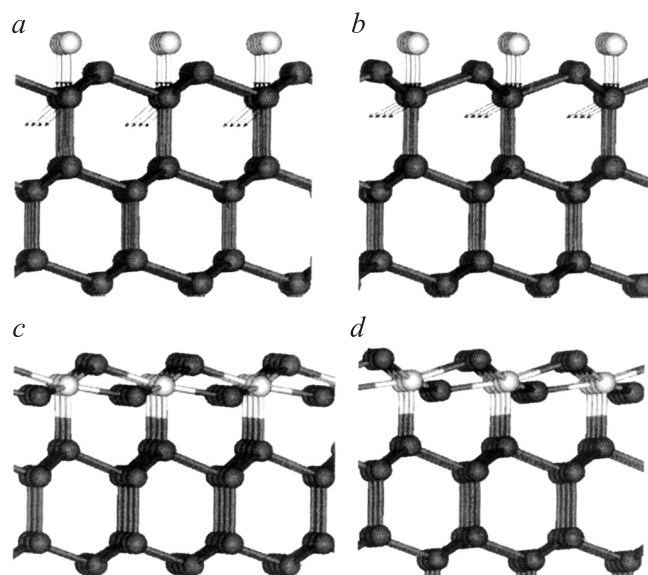
Необходимо отметить, что энергия системы, моделирующей размещение атомов Fe между третьим и четвертым слоями кремния, была на 0.53 eV выше, чем у модели B7. Это свидетельствует о низкой вероятности проникновения атомов железа в процессе перемешивания на глубину, превышающую толщину двойного слоя кремния, что согласуется с результатами работы [8]. Также следует подчеркнуть отсутствие зависимости энергии формирования от поверхностной ориентации пленки.

### 2.3. Перемешивание с замещением атомов Si атомами Fe

Нами был рассмотрен ряд систем, моделирующих замещение атомов кремния атомами железа. Поочередно замещался атом кремния одного из пяти приповерхностных слоев, при этом в каждом случае рассматривались два варианта: замещенные атомы кремния сохранялись в системе и удалялись из нее. Наиболее энергетически выгодными оказались модели, полученные в результате смещения атомами железа атомов кремния второго слоя поверхности как с нормальной упаковкой верхнего двойного слоя кремния, так и с дефектной (рис. 3). Атомы железа разрывают связи верхнего двойного слоя подложки, формируя с атомами этого слоя тонкую силицидоподобную пленку. Эти структуры также имеют эквиваленты среди моделей, представленных в работе [12] — это системы A8 и B8. Формирование структу-



**Рис. 2.** Моделирование адсорбции монослоя атомов Fe на поверхности Si(111)1 × 1 с размещением в междуузлиях решетки Si. Размещение атомов Fe в положениях  $H_3$  на поверхности (a) с нормальной и (b) дефектной упаковкой верхнего двойного слоя. После атомной релаксации (a) переходит в систему (c) B7, а (b) в систему (d) A7. Атомы железа показаны белыми кружками, атомы кремния серыми.



**Рис. 3.** Моделирование адсорбции монослоя атомов Fe на поверхности Si(111)1 × 1 с замещением атомов Si. Замещение атомов Si второго слоя атомами Fe на поверхности Si(111) с (a) нормальной упаковкой верхнего двойного слоя после релаксации приводит к (c) системе A8, а с (b) дефектной упаковкой к (d) системе B8. Атомы железа показаны белыми кружками, атомы кремния серыми.

**Таблица 2.** Кристаллографические параметры моделей *A8*, *B8* и силицидов  $\text{FeSi}$  ( $\text{CsCl}$ ) и  $\text{FeSi}_2$  ( $\text{CaF}_2$ )

Система	$A_{111}$ , Å	$L_z$ , Å	$L_{\text{Fe-Si}}$ , Å
<i>B8</i>	3.86	0.33–0.76	2.25–2.35
<i>A8</i>	3.86	0.37–0.74	2.25–2.35
$\text{FeSi}$ ( $\text{CaCl}$ )	3.92	0.8	2.4
$\text{FeSi}_2$ ( $\text{CaF}_2$ )	3.82	0.8; 1.54	2.34

Примечание.  $A_{111}$  — период поверхностной ячейки,  $L_z$  — межслойное расстояние,  $L_{\text{Fe-Si}}$  — расстояние Fe–Si.

ры с индексом *A8* наиболее вероятно в половине элементарной ячейки реконструкции  $\text{Si}(111)7 \times 7$  с нормальной упаковкой, а *B8* — с дефектной.

Рассматривались также системы, эквивалентные моделям *A5* и *B5* [12]. Эти системы, так же как и *A8* и *B8*, получены в результате замещения атомов второго слоя подложки, однако в отличие от последних в этих моделях замещенные атомы кремния исключались из рассмотрения. Расчет структур *B5* и *A5* показал, что они характеризуются большими значениями энергии (1.36, 1.43 eV соответственно относительно энергии системы *B8*) и поэтому их реализация маловероятна.

Расчеты полной энергии систем, моделирующих перемешивание атомов Fe и Si, показали, что наименьшей энергией обладает модель со структурой *B8* (см. табл. 1). Данный результат согласуется с выводом работы [10], авторы которой, используя функцию Паттерсона и метод ДМЭ, определили модель *B8* как наиболее оптимальную для описания структуры системы  $\text{Si}(111)1 \times 1\text{-Fe}$ . Модель *A8* имеет энергию, близкую к энергии системы *B8* (отличие составляет лишь 0.02 eV), что указывает на высокую вероятность их совместного формирования, т.е. на поверхности, по-видимому, должны присутствовать домены обеих структур. При этом структуры с размещением атомов Fe в междоузлиях (модели *B7* и *A7*) имеют заметно более высокие энергии ( $\sim 0.7$  eV), что свидетельствует о низкой вероятности их формирования.

## 2.4. Определение структуры силицида полученной пленки

Для того чтобы выяснить, к какому из известных силицидов принадлежит образующаяся силицидоподобная пленка, были рассмотрены:  $\alpha\text{-FeSi}_2$ ,  $\beta\text{-FeSi}_2$ ,  $\varepsilon\text{-FeSi}$ ,  $\text{Fe}_3\text{Si}$ ,  $\text{FeSi}$  (со структурой типа  $\text{CsCl}$ ), и дисилицид  $\gamma\text{-FeSi}_2$  со структурой флюорита ( $\text{CaF}_2$ ). Силициды  $\alpha\text{-FeSi}_2$ ,  $\beta\text{-FeSi}_2$  и  $\varepsilon\text{-FeSi}$  могут быть исключены из рассмотрения, поскольку пленки этих силицидов имеют поверхностный период, отличный от  $1 \times 1$ : для  $\alpha\text{-FeSi}_2$  он составляет  $2 \times 2$ , для  $\beta\text{-FeSi}_2$  —  $4 \times 2$ , а для  $\varepsilon\text{-FeSi}$  —  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  —  $R 30^\circ$ . Структура  $\text{Fe}_3\text{Si}$  не рассматривалась по стехиометрическим соображениям. В результате в

качестве возможных кандидатов остаются только два силицида:  $\text{FeSi}$  ( $\text{CsCl}$ ) и  $\text{FeSi}_2$  ( $\text{CaF}_2$ ).

Сопоставление последовательности чередования латеральных позиций в направлении  $\langle 111 \rangle$  систем *A8*, *B8* и силицидов показывает, что на их основе могут быть построены оба силицида. Последовательность чередования атомных слоев силицидоподобной пленки имеет вид:  $A_{\text{Si}}$ ,  $B_{\text{Si}}$ ,  $C_{\text{Si}}$ ; для одного периода  $\text{FeSi}$  ( $\text{CsCl}$ ) ее вид:  $A_{\text{Si}}$ ,  $B_{\text{Fe}}$ ,  $C_{\text{Si}}$ ,  $A_{\text{Fe}}$ ,  $B_{\text{Si}}$ ,  $C_{\text{Fe}}$ ; а вид последовательности периода  $\text{FeSi}_2$  ( $\text{CaF}_2$ ) следующий:  $A_{\text{Si}}$ ,  $B_{\text{Fe}}$ ,  $C_{\text{Si}}$ ,  $B_{\text{Si}}$ ,  $C_{\text{Fe}}$ ,  $A_{\text{Si}}$ ,  $C_{\text{Si}}$ ,  $A_{\text{Fe}}$ ,  $B_{\text{Si}}$ . Кристаллографические параметры систем в составе силицидоподобной пленки и указанных силицидов близки (см. табл. 2). Таким образом, формирование границы раздела со структурой *B8* и *A8* позволяет получить силицидную пленку с атомным строением как  $\text{FeSi}$  ( $\text{CsCl}$ ), так и  $\text{FeSi}_2$  ( $\text{CaF}_2$ ).

## Заключение

В настоящей работе в рамках теории функционала плотности проводилось компьютерное моделирование адсорбции монослоя атомов Fe на поверхность  $\text{Si}(111)$ . В процессе осаждения происходит перемешивание атомов Fe и Si, в результате чего формируется силицидоподобная пленка, которая состоит из фрагментов со структурами *B8* и *A8*, о чем свидетельствует близость энергий этих систем. Анализ атомного строения силицидоподобного соединения, образованного в результате осаждения монослоя атомов Fe, позволяет получить пленку с атомным строением как  $\text{FeSi}$  ( $\text{CsCl}$ ), так и  $\text{FeSi}_2$  ( $\text{CaF}_2$ ).

## Список литературы

- [1] *Radermacher K., Schuppen A., and Mantl S.* // Solid State Electron. 1994. Vol. 37. P. 443.
- [2] *Galkin N.G., Goroshko D.L., Krivoschapov S.Ts., and Zakharova E.S.* // Appl. Surf. Sci. 2001. Vol. 175–176. P. 230.
- [3] *Berling D., Gewiner G., Hanf M.C., Hricovini K., Hong S., Loegel B., Mehdaoui A., Pirri C., Tuilier M.H., and Wetzel P.* // J. Magn. Magn. Mater. 1999. Vol. 191. P. 331.
- [4] *Takagi Y., Nishimura A., Nagashima A., and Yoshino J.* // Surf. Sci. 2002. Vol. 514. P. 167.
- [5] *Moritz H., Rosen B., Popovic S., Rizzi A., and Luth H.* // J. Vac. Sci. Technol. B. 1992. Vol. 10. P. 1704.
- [6] *Raunau W., Niehus H., Schilling T., Comsa G.* // Surf. Sci. 1993. Vol. 286. P. 203.
- [7] *Mascaraque A., Avila J., Teodorescu C., Asensio M.C., Michel E.G.* // Phys. Rev. B. 1997. Vol. 55. P. R7315.
- [8] *Alvarez J., Vazquez de Parga A.L., Hinarejos J.J., de la Figuera J., Michel E.G., Ocal C., and Miranda R.* // Phys. Rev. B. 1993. Vol. 47. P. 16 048.
- [9] *Kataoka K., Hattori K., Miyatake Y., Daimon H.* // Phys. Rev. B. 2006. Vol. 74. P. 155 406.
- [10] *Kuzushita T., Murata A., Yamamoto A., Urano T.* // Appl. Surf. Sci. 2008. Vol. 254. P. 7824.

- [11] *Walter S., Bandorf R., Weiss W., Heinz K., Starke U., Strass M., Bockstedte M., and Pankratov O.* // Phys. Rev. B. 2003. Vol. 67. P. 085 413.
- [12] *Walter S., Blobner F., Krause M., Muller S., Heinz K., and Starke U.J.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2003. Vol. 15. P. 5207–5221.
- [13] *Bockstedte M., Kley A., Neugebauer J., and Scheffler M.* // Comput. Phys. Commun. 1997. Vol. 107. P. 187.
- [14] *Car R., Parrinello M.* // Phys. Rev. Lett. Vol. 55. P. 2471.
- [15] *Perdew J.P., Wang Y.* // Phys. Rev. B. 1992. Vol. 45. P. 13 244.
- [16] *Hamann D.R.* // Phys. Rev. B. 1989. Vol. 40. P. 2980.
- [17] *Troullier N., Martins J.L.* // Phys. Rev. B. 1991. Vol. 43. P. 1993.
- [18] *Fuchs M., Scheffler M.* // Comput. Phys. Commun. 1999. Vol. 119. P. 67.
- [19] *Алексеев А.А.* // Тр. XI конф. ПДММ-2007. Владивосток: ИАПУ ДВО РАН, 2007. С. 3.