

На правах рукописи



Высотин Максим Александрович

**Моделирование структуры и свойств соединений
кремния с железом, марганцем и литием**

Специальность 1.3.8.
Физика конденсированного состояния

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Красноярск — 2021

Работа выполнена в Институте физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук – обособленном подразделении Федерального исследовательского центра «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (ИФ СО РАН).

Научный руководитель: **Федоров Александр Семенович**
доктор физико-математических наук, доцент,
ведущий научный сотрудник, ИФ СО РАН

Официальные оппоненты: **Чернозатонский Леонид Александрович**,
доктор физико-математических наук,
профессор,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук,
главный научный сотрудник

Пономарев Александр Николаевич,
кандидат физико-математических наук,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук,
заведующий лабораторией

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Защита состоится 17 декабря 2021 г. в 14:30 на заседании диссертационного совета 24.1.228.01 при ИФ СО РАН по адресу: 660036, г. Красноярск, Академгородок, 50, строение 38.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФ СО РАН и на сайте <http://kirensky.ru>.

Автореферат разослан _____ 2021 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета
24.1.228.01,
д-р физ.-мат. наук



Втюрин Александр Николаевич

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Необходимость увеличения эффективности работы устройств, выполняющих переработку, хранение и передачу информации, создаёт потребность в новых функциональных материалах для энергетики и электроники [1]. В частности, требуются средства для увеличения дальности и объёма передаваемой информации, скорости обработки и плотности её хранения, энергоэффективности работы устройств, а также доступности, экологичности и стоимости используемых материалов [2]. Ясно, что для выполнения таких задач наиболее выгодным оказывается использование в качестве основы уже существующих в электронной промышленности технологий и материалов, поскольку это не вызовет дорогостоящего переоснащения производств [3].

Одним из наиболее многообещающих комплексов материалов, способных найти применение в развитии технологий обработки, хранения и передачи информации, является система «железо — кремний» [3]. Дисилицид железа FeSi_2 , в своей β -фазе являющийся прямозонным полупроводником с шириной запрещённой зоны 0,85 эВ, может найти применение в оптоэлектронике для генерации сигнала, передаваемого по оптоволокну [4]. Также, данное соединение пригодно для преобразования солнечной энергии в электричество [5]. Кроме этого, наноструктуры металлической фазы $\alpha\text{-FeSi}_2$ также представляют интерес благодаря возможности применения в магнитных запоминающих устройствах и спинтронике [6; 7].

С другой стороны, силициды марганца являются весьма перспективными термоэлектрическими материалами. Учитывая, простоту эпитаксиального роста силицидов на кремниевой подложке, тонкоплёночные термоэлектрические генераторы могут оказаться успешными в сфере маломощной электроники, обеспечивая энергией маломощные чипы, датчики и т.п. Одним из главных достоинств тонкоплёночных источников питания является потенциальная возможность их интеграции на одной подложке с электронными компонентами, в рамках единого технологического процесса изготовления прибора. Такие источники будут отличаться стабильностью, надёжностью, смогут выдержать вибрационные и тепловые нагрузки.

Также не ослабевает внимание к исследованию взаимодействия кремния с литием. Это связано с тем, что сплав $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ обладает самой высокой теоретической удельной емкостью (4200 мАч/г) среди других применяемых анодных материалов. Однако процесс внедрения лития в кремний сопровождается большим изменением удельного объема ($\sim 300\%$) [8], а также фазовыми переходами, что приводит к механическим напряжениям и, как следствие, к полному разрушению материала. Выходом здесь может являться использование кремниевых наноструктур (наночастиц, нанотрубок и наносуов). Для описания процесса литирования для таких наносистем, ввиду сложности их получения и измерения, крайне важно изучить ос-

новые стадии процесса литирования (адсорбирование атомов лития на поверхности, проникновение их в подповерхностные слои и их диффузию внутри кристаллической решетки при различной концентрации лития).

Тем не менее, изучение основных свойств новых наноструктурированных материалов экспериментальными методами в значительной степени затруднено. В то же время, квантово-химические расчеты позволяют определить наиболее энергетически выгодные структуры, определить вклады поверхности и выявить взаимосвязь между изменениями атомной и электронной структуры. Также, имеется возможность следить за динамикой процессов и распознать их основные механизмы путем молекулярно-динамического моделирования, которое может основываться как на квантово-химических методах, так и на классических межатомных потенциалах.

Целью диссертационной работы является изучение влияния точечных дефектов, границ раздела фаз и свободных поверхностей на процессы формирования и свойства тонкоплёночных силицидов железа, марганца и сплавов литий-кремний, растущих на кремниевых подложках.

Для достижения данной цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Рассчитать кристаллическую структуру новой фазы силицида марганца $Mn_{17}Si_{30}$ и определить влияние вакансий по Si и Mn на её электронные свойства;
2. Разработать метод предсказания интерфейсных плоскостей, образующихся между фазами при эпитаксиальном росте;
3. Определить влияние энергий поверхностей и границ раздела фаз на фазовый состав и ориентацию плёнок дисилицида железа $FeSi_2$;
4. Разработать эффективный межатомный потенциал Li—Si и провести моделирование диффузии примесных атомов лития через поверхность Si(001).

Научная новизна:

1. Впервые рассчитана зонная структура нового соединения $Mn_{17}Si_{30}$ и определён знак носителей тока в бездефектной фазе.
2. Предложен новый теоретический метод для определения ориентационных соотношений и интерфейсных плоскостей между фазами при эпитаксиальном росте.
3. Впервые были теоретически рассчитаны значения коэффициентов теплового расширения решеток фаз $FeSi_2$, включая нестабильную в объеме γ -фазу.
4. Впервые предложены параметры многочастичного межатомного потенциала в рамках модели погруженного атома с угловой зависимостью для моделирования систем литий-кремний методом классической молекулярной динамики.

Теоретическая и практическая значимость заключается в объяснении механизмов роста и ориентирования тонких пленок дисилицида железа, что способствует совершенствованию технологического процесса

их синтеза и может позволить получать принципиально новые наноструктуры на их основе. Полученный в рамках работы межатомный потенциал может применяться в дальнейших теоретических исследованиях, касающихся применения кремниевых наноструктур в качестве анодов литий-ионных аккумуляторов. Описанные эффекты смещения уровня Ферми при появлении дефектов в высших силицидах марганца интересны не только с фундаментальной точки зрения, но и могут способствовать созданию термоэлектрических ячеек на основе только $Mn_{17}Si_{30}$ p- и n-типа.

Методология и методы исследования. Квантово-химические расчёты параметров кристаллических решёток, электронной структуры и других физико-химических свойств рассматриваемых соединений проводились в рамках метода теории функционала электронной плотности, реализованного в программном пакете VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package). Моделирование проникновения лития в кремний через поверхность (001) проводилось методом классической молекулярной динамики с помощью программного пакета LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator). Поиск ориентационных соотношений и интерфейсных плоскостей между фазами осуществлялся в рамках авторского метода. Для вычисления доли совпадающих узлов на интерфейсах, минимизации поверхностной энергии кристаллитов разной формы и подгонки параметров межатомного потенциала были написаны соответствующие программы с применением технологий параллельных вычислений.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Фаза высшего силицида марганца $Mn_{17}Si_{30}$ при отсутствии дефектов имеет электронный тип проводимости. Вакансии по кремнию приводят к понижению уровня Ферми и могут приводить к смене знака носителей с n-типа на p-тип.
2. Интерфейсы дисилицидов железа (α -, β - и γ - $FeSi_2$), образующиеся с кремниевыми подложками, могут быть описаны в рамках модели совпадающих узлов решётки.
3. Температура перехода от образования β - $FeSi_2$ к α - $FeSi_2$ при эпитаксиальном росте на поверхности (001) кремния (<900 K), ниже чем температура фазового перехода в объёмном материале $FeSi_2$ (1200 K), вследствие меньшей разницы в периодах решёток α -фазы с подложкой и меньшего механического напряжения плёнки.
4. Ориентация плёнки α - $FeSi_2$ //Si(001) определяется огранкой островков силицида и возможностью их вставания вглубь подложки. Прорастание кристаллита под поверхность подложки приводит к образованию грани с интерфейсом α - $FeSi_2(112)\parallel Si(111)$, который имеет минимально возможную энергию, в результате чего плоскость α - $FeSi_2(111)$ ориентируется параллельно плоскости подложки Si(001). Низкая температура синтеза препятствует вставанию и приводит к образованию плёнки с ориентацией α - $FeSi_2(001)$ //Si(001).

5. Многочастичный межатомный потенциал в рамках модели погруженного атома с угловой зависимостью для моделирования двойных систем литий-кремний методом классической молекулярной динамики.
6. При проникновении лития в кристаллический кремний сквозь поверхность (001) образуется чёткая бездиффузная граница между литированной фазой и Si. Сохранение границы при продвижении вглубь объясняется механизмом понижения барьеров перехода лития через границу вблизи уже проникнувших атомов Li, находящихся в междоузлиях решётки кремния.

Достоверность полученных результатов определяется корректностью выбранных приближений и алгоритмов, успешной апробацией предложенных методов и сопоставления полученных результатов с экспериментальными и теоретическими данными, имеющимися в литературе.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены и обсуждались на следующих международных и российских конференциях: международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс» (МНСК, г. Новосибирск, Россия, 2013); второй, четвёртой и пятой азиатских школах-конференциях по физике и технологии наноструктурированных материалов ASCO-Nanomat (г. Владивосток, Россия, 2013, 2018 и 2020); международной конференции «Nanostructures: Physics and Technology» (г. Санкт-Петербург, Россия, 2017); международной конференции «International workshop on actual problem of condensed matter physics IWCMP-2017» (г. Черемушки, Россия, 2017); международной конференции по функциональным МАХ-материалам «1st FunMAX» (г. Красноярск, Россия, 2020).

Диссертационная работа в целом докладывалась на научных семинарах лабораторий физики магнитных явлений и фотоники молекулярных систем, отдела физики магнитных явлений Института физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук — обособленного подразделения ФИЦ КНЦ СО РАН (Красноярск, 2021 г.).

Личный вклад соискателя заключается в написании вычислительных программ, проведении расчетов, построении и адаптации предложенных моделей и методов, обработке и интерпретации результатов. Выбор направления и объектов исследования, а также подготовка публикаций осуществлялись совместно с научным руководителем и соавторами.

Работа выполнена при поддержке Правительства РФ в рамках гранта по созданию лабораторий мирового уровня (соглашение № 075-15-2019-1886).

Публикации. Основные результаты по теме диссертации изложены в 6 печатных изданиях, 6 из которых изданы в журналах, рекомендованных ВАК, 5 — в периодических научных журналах, индексируемых Web of Science и Scopus, а также получен 1 патент.

Содержание работы

Во введении обосновывается актуальность и значимость исследований соединений кремния с марганцем, железом и литием, сформулированы цель и задачи работы, а также приведены основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена литературному обзору по теме работы. Кратко изложены характерные свойства кремния и его соединений с металлами. Описаны основные фазы силицидов железа и особенности их роста на кремниевых подложках, приведены основные направления исследований по данной тематике. Рассмотрены структурные, электронные и термоэлектрические свойства высших силицидов марганца (ВСМ). Дано описание принципа работы литий-ионных аккумуляторов и перспектив использования кремния в качестве материала анода.

Во второй главе приводится описание теоретических методов исследования строения и свойств химических соединений. Дается краткое описание теории функционала электронной плотности (Density Functional Theory, DFT), представлена общая схема расчёта электронной структуры в рамках DFT. Также дано описание межатомных потенциалов, используемых, в том числе, для моделирования вещества в рамках классической молекулярной динамики. Приводится краткий обзор потенциалов для кремния, модели «погружённого» атома и потенциала с угловой зависимостью.

Третья глава посвящена исследованию новой фазы высшего силицида марганца $Mn_{17}Si_{30}$, впервые синтезированной в Институте физики им. Л.В. Киренского методом реактивной эпитаксии. Положение наиболее структурно-чувствительных пиков порошковой рентгеновской дифракции (PXRD), которые соответствуют расстояниям между плоскостями (1 2 n-m) и (1 1 m) фаз Новотного типа «труба-лестница» Mn_mSi_n , указывало на то, что соотношение Si/Mn для полученных образцов выше, чем в Mn_4Si_7 и любой другой известной фазе ВСМ. Используя данные о замещённой фазе типа «труба-лестница» $(Mn_{0,75}Cr_{0,25})_{17}Si_{30}$, были рассчитаны предполагаемые координаты атомов Mn и Si в тетрагональной (I-42d) кристаллической решётке, а затем проведена оптимизация гипотетической структуры в рамках DFT, чтобы проверить применимость этого типа структуры к описанию фазы Mn_mSi_n в полученных образцах. Полное уточнение структуры с использованием оптимизированных атомных координат DFT привело к хорошему согласию между наблюдаемыми и рассчитанными спектрами PXRD (рисунок 1). Результирующая структура имеет симметрию (I-42d) и параметры решетки $a = b = 5,518(2)$ и $c = 74,31(3)$ Å.

Зонная структура $Mn_{17}Si_{30}$ (рисунок 2) указывает на непрямой переход 0,75 эВ, но, в отличие от $\Gamma \rightarrow Z$ перехода в Mn_4Si_7 , наименьший переход здесь реализуется между точками Γ и X. Прямые переходы также имеют близкие значения (около 0,77 эВ) между почти плоскими сегментами зон

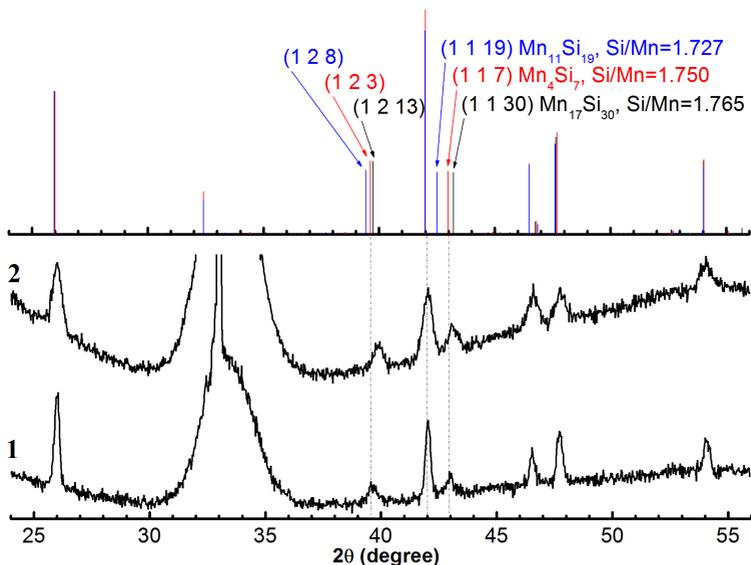


Рис. 1 — PXRD-диффрактограмма образцов тонких плёнок силицида марганца [a2].

вдоль направления Γ –Z. По сравнению с зонной структурой других высших силицидов марганца, представленных ранее [9], общая структура зон выглядит аналогично, хотя электронные карманы в точках R и X зоны проводимости расположены ниже, чем в точках Γ и Z.

Из расчётов электронной структуры можно заключить, что соединение $\text{Mn}_{17}\text{Si}_{30}$ представляет собой вырожденный полупроводник с электронами в качестве основных носителей заряда. Однако предсказанный знак носителей отличается от экспериментально определённого с помощью измерений эффекта Холла.

Ранее на примере $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ и Mn_4Si_7 было показано [9], что нестехиометрия, вызванная внутренними дефектами, отсутствием атома кремния или наличием дополнительного атома кремния, может привести к превращению ВСМ из вырожденного полупроводника в невырожденный и наоборот. Соответственно, чтобы определить возможные причины наблюдаемой в эксперименте дырочной проводимости, были выполнены расчёты с целью определения влияния вакансий на электронную структуру $\text{Mn}_{17}\text{Si}_{30}$.

Вследствие большой вычислительной сложности, расчёт электронной структуры $\text{Mn}_{17}\text{Si}_{30}$ с вакансиями по Si и Mn проводился в элементарной ячейке, а не в большей суперячейке. Однако с помощью расчётов для Mn_4Si_7 с вакансиями было показано, что несмотря на большое размытие пиков плотностей дефектных состояний в элементарной ячейке, их положение соответствует рассчитанному в суперячейке $2 \times 2 \times 1$. Таким образом,

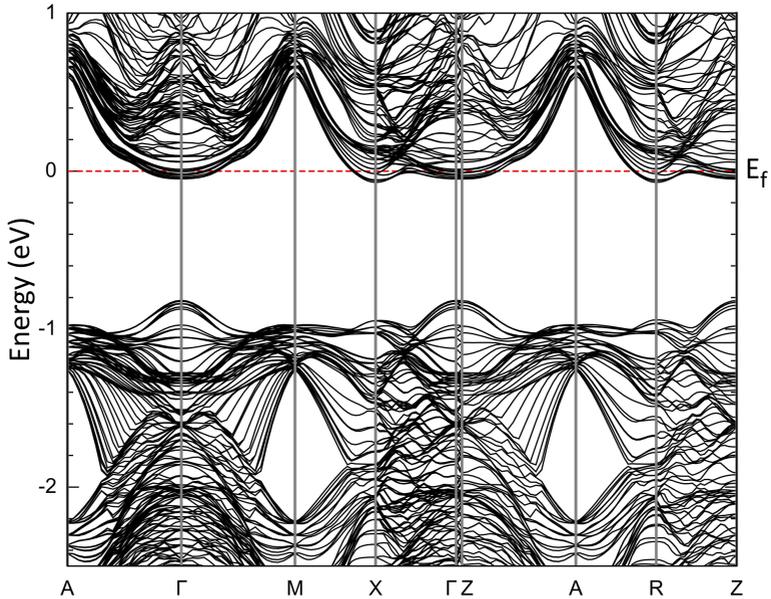


Рис. 2 — Зонная структура новой фазы $\text{Mn}_{17}\text{Si}_{30}$

можно сделать вывод о том, что взаимодействие дефектных состояний в плоскости ab при расчёте в элементарной ячейки не влияет на качественный результат, и влияние вакансий по Si и Mn на положение уровня Ферми можно изучать используя такие расчёты.

Исходя из плотности электронных состояний (Density of States, DOS) в дефектной ячейке $\text{Mn}_{17}\text{Si}_{30}$ с вакансией по кремнию (см. рисунок 3) видно, что, также как и для других фаз высших силицидов марганца, вакансии по кремнию приводят к понижению уровня Ферми, однако он всё ещё оказывается выше середины запрещённой зоны. Тем не менее, не наблюдается образования заполненных состояний, близких к зоне проводимости, что даёт основания предполагать, что дальнейшее увеличение числа вакансий может привести к дальнейшему понижению уровня Ферми. Для проверки данного предположения была рассчитана электронная структура элементарной ячейки $\text{Mn}_{17}\text{Si}_{30}$ с двумя вакансиями по кремнию, расположенными на расстоянии половины периода решётки c . В случае двух вакансий по кремнию на элементарную ячейку $\text{Mn}_{17}\text{Si}_{30}$ уровень Ферми оказывается ближе к валентной зоне, что приводит к преобладанию дырочной проводимости над электронной. Кроме этого, расстояние от потолка валентной зоны до ближайшего незаполненного уровня становится $\sim 0,3$ эВ, что значительно ниже ширины запрещённой зоны в ВСМ (0,75 эВ), вследствие чего энергия активации дырок может упасть и, соответственно, повыситься концентрация носителей.

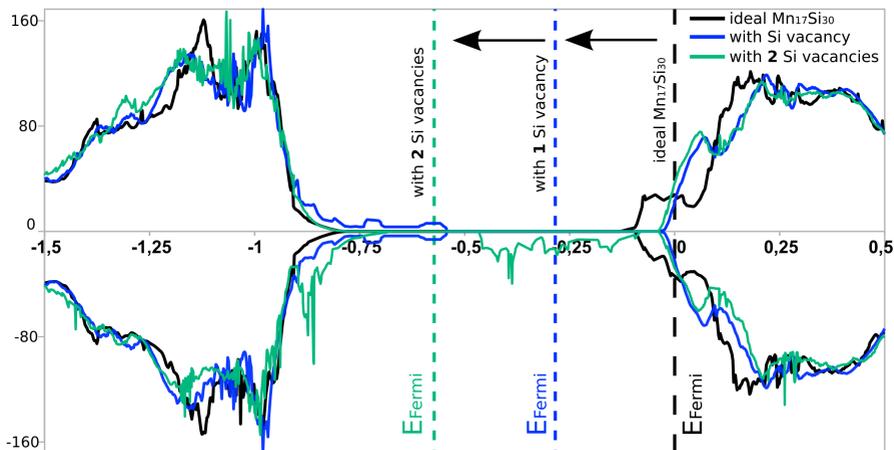


Рис. 3 — DOS для $\text{Mn}_{17}\text{Si}_{30}$ с одной вакансией по Si (синие линии) и с двумя вакансиями по Si (зелёные линии) на элементарную ячейку по сравнению с DOS идеальной структуры (чёрные линии). 0 соответствует уровню Ферми для идеальной структуры.

В четвёртой главе рассматриваются поверхностные и интерфейсные явления в формировании дисилицидов железа на поверхности кремния.

Для нахождения множества возможных границ раздела предлагается использование методов в рамках чисто геометрического подхода, основывающегося только на равновесных кристаллических структурах двух фаз. Такие методы имеют низкую вычислительную стоимость, что позволяет перебирать огромные множества вариантов и, тем не менее, они уже показали свою эффективность. В данной работе предлагается новый метод, который систематически комбинирует две известные модели: сопоставление решёток ряд-к-ряду (edge-to-edge model) [10], чтобы найти возможные ориентационные соотношения между фазами, и максимизацию доли близко-совпадающих узлов (Near-coincidence sites, NCS) [11], для определения относительного положения решёток фаз на границе раздела, а также для сравнения различных интерфейсов между собой. При этом концепция плотности атомных рядов переформулируется для учета химического типа атомов и небольших атомных смещений, которые лежат в основе модели NCS, и, таким образом, обе модели применяются согласованным образом. Общая схема метода проиллюстрирована на рисунке 4 и заключается в следующем:

1. Найти пары плотно упакованных рядов;
2. Найти ориентационные соотношения и интерфейсные плоскости (взаимная ориентация);

3. Растянуть одну фазу относительно другой;
4. Найти наибольшую плотность NCS (взаимное расположение);
5. Разрешить атомную структуру интерфейса.

В рамках предложенного подхода был произведён поиск наиболее предпочтительных ориентационных соотношений и интерфейсных плоскостей для дисилицидов FeSi₂ с кремнием, при этом используемые модели и их параметры были определены из следующих соображений.

Для построения изначальной структуры интерфейса, т.е. нахождения кристаллографических плоскостей, которые будут совмещаться на интерфейсе, использовался подход в рамках модели ряд-к-ряду (edge-to-edge), ко-

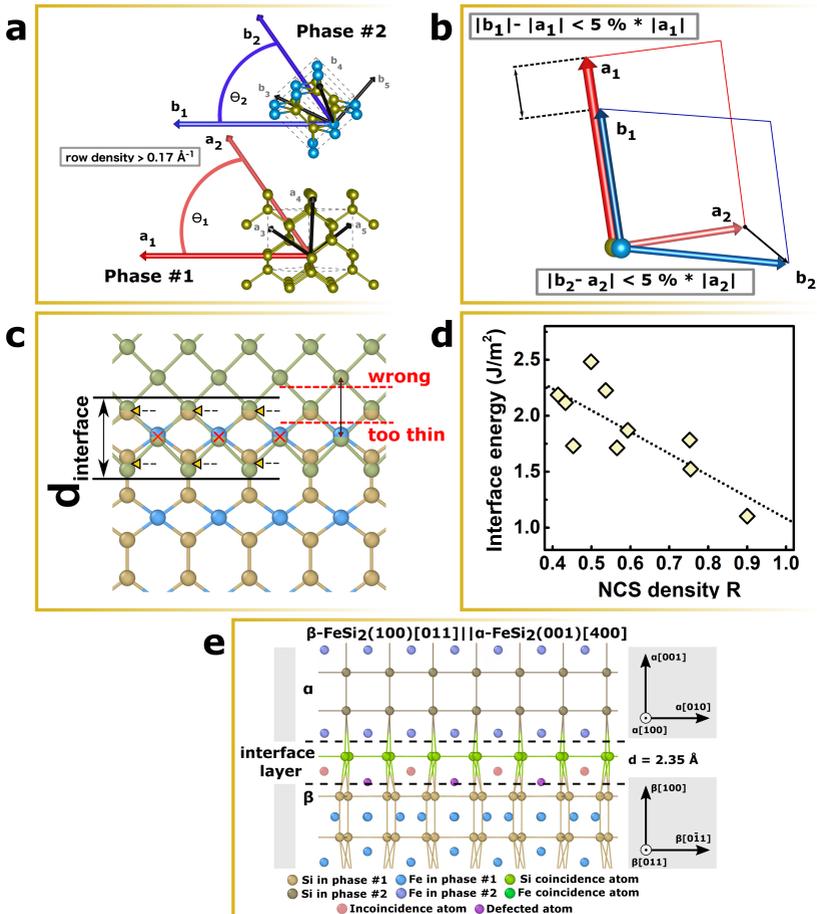


Рис. 4 — Иллюстрация подхода для нахождения возможных ориентационных соотношений и атомных структур интерфейсов.

торый предполагает совмещение плотноупакованных атомных рядов. При этом в предлагаемом методе плотность упаковки переформулируется по сравнению с обычной моделью edge-to-edge, которая не учитывает возможности смещения атомов при образовании интерфейса. Плотность упаковки атомов вдоль выбранного направления определяется как максимально возможное число атомов определённого химического элемента, лежащих на расстоянии $1/2$ критерия NCS ($0,235 \text{ \AA}$, см. ниже) от любой линии, параллельной выбранному направлению, на единицу длины.

Поиск интерфейсов начинался с перебора всех пар векторов решётки \vec{a}_1 и \vec{a}_2 , которые задают будущие периоды трансляции в плоскости интерфейса, причём первый вектор всегда был из списка плотноупакованных. Далее, все возможные комбинации пар \vec{a}_1 и \vec{a}_2 для первой фазы с парами \vec{b}_1 и \vec{b}_2 для второй фазы проверялись на совместимость: если длины векторов и угол между ними отличались не более чем на 5 %, комбинация сохранялась как кандидат на предпочтительное ориентационное соотношение и далее рассчитывалась максимальная доля совпадающих узлов на интерфейсе, заданном этими векторами.

Для рассмотрения возможности образования когерентного интерфейса с периодической структурой, необходимо чтобы решётка растущей фазы растягивалась до приведения в соответствие векторов трансляций, лежащих в плоскости интерфейса фаз, \vec{a}_1 с \vec{b}_1 и \vec{a}_2 с \vec{b}_2 . Для того, чтобы рассматривать вызываемое этим растяжением напряжение решетки на интерфейсе, в предлагаемом методе вычисляется показатель деформации $\tilde{\epsilon}$ [12]:

$$\tilde{\epsilon} = \frac{1}{2} \sqrt{\epsilon_{xx}^2 + \epsilon_{yy}^2 + \epsilon_{xx}\epsilon_{yy} + \epsilon_{xy}^2} \quad (1)$$

где $\epsilon_{\alpha\beta}$ — компоненты матрицы деформации.

Большинство кристаллогеометрических методов рассматривают положение атомов как строго привязанное к кристаллической решетке фазы. Но если рассматривать возможность того, что фаза плёнки сжимается и растягивается для совмещения с подложкой (если рассогласование периодов решеток невелико), то так же следует учитывать и возможность отклонения атомов от своих равновесных позиций для образования связей с атомами другой фазы. Эта идея была развита в модели близко-совпадающих узлов (NCS) [11].

Иллюстрация модели NCS приведена на рисунке 4с. Две фазы пересекаются в некоторой области интерфейса, границы которой показаны черными сплошными линиями. В области интерфейса, образуемого двумя фазами, находятся узлы, расположенные близко друг к другу — они считаются совпадающими (отмечены стрелочками). Это совпадение создает хорошие условия для образования прочных химических связей и, как следствие, низкой энергии межфазной границы, поэтому плотность таких совпадающих атомных позиций должна быть максимизирована. Атомные

позиции, которые не совпадают с другими или совпадают с атомами неродственных химических элементов, считаются несовпадающими узлами (отмечены символами «×»). Несовпадающие узлы представляют в модели точечные дефекты. Для критического расстояния, определяющего максимальную удалённость двух узлов, которые ещё могут считаться совпадающими, было выбрано значение 0,47 Å (20 % длины связи Si-Si), что соответствует деформациям связей с упругой энергией меньше, чем энергии точечных дефектов.

Для оценки возможности совмещения двух фаз с высококачественным интерфейсом используется доля совпадающих узлов на интерфейсе, определённая следующим образом:

$$R = \frac{1}{2} \left(\frac{m_1}{N_1} + \frac{m_2}{N_2} \right), \quad (2)$$

где N_1 и N_2 — полное число атомов фазы 1 и 2 в области интерфейса; m_1 и m_2 — количество узлов из фазы 1 и 2, для которых нашлись совпадающие узлы из противоположной фазы. При изучении атомарно тонких когерентных интерфейсов толщина области интерфейса должна быть как можно меньше, но не меньше максимальной длины связи в системе, чтобы гарантировать, что все связи между фазами попадают в область интерфейса. В данном случае использовалась толщина 2,35 Å, что соответствует длине связи Si-Si.

Результаты поиска интерфейсов α -FeSi₂||Si и β -FeSi₂||Si представлены в таблице 1. Предсказанные ориентационные соотношения и интерфейсы для β -FeSi₂ и Si с наибольшими значениями R соответствуют экспериментально наблюдаемым границам раздела. Порядок предпочтительности интерфейсов β -FeSi₂ с плоскостями Si, а именно, Si(111) предпочтительнее Si(001), а Si(001) предпочтительнее Si(110), согласуется с данными по синтезу на соответствующих подложках. Плёнки β -FeSi₂//Si(111), несмотря на более высокое рассогласование периодов решёток, демонстрируют лучшее качество и более высокую структурную стабильность, тогда как плёнки β -FeSi₂, выращенные на Si(100), имеют тенденцию к агломерации в процессе термической обработки [13]. β -FeSi₂ не образует на Si(110) сплошных плёнок, а формирует эндотаксиальные островки с дефектами упаковки и дислокациями на границах раздела фаз. Найденные для α -FeSi₂||Si интерфейсы, также как и для β -FeSi₂, хорошо воспроизводят экспериментальные данные. Всё вместе это свидетельствует о применимости текущего подхода к соединениям семейства силицидов.

Кроме этого, чтобы проверить применимость критерия R при рассмотрении межфазных границ, были выбраны 10 интерфейсов α -FeSi₂||Si. Удельная энергия этих границ раздела была рассчитана с помощью DFT. При коэффициенте корреляции -0,79 между энергией границы раздела и долей NCS (см. рисунок 4d), предложенная в данной работе величина

Таблица 1 — Наиболее предпочтительные ориентационные соотношения и интерфейсные плоскости между кремнием и фазами дисилицидов железа α -, β -FeSi₂ (приведены выборочно). Приведены доля совпадающих узлов R для данного интерфейса, напряжение на интерфейсе $\tilde{\epsilon}$ и ссылки на работы, где данные интерфейсы наблюдались экспериментально.

Шифр	Плоскости, образующие интерфейс (hkl) (hkl)	Плотноупакованные атомные ряды [uvw]↑↑[uvw]	R	$\tilde{\epsilon}$, %	Ссылки
β -FeSi ₂ Si					
i.1	$\beta(101)$ Si(111)	$\beta[0\bar{1}0]$ ↑↑Si[1 $\bar{1}0$]	0.75	2.47	[4; 14; 15]
i.2	$\beta(110)$ Si(111)	$\beta[00\bar{1}]$ ↑↑Si[1 $\bar{1}0$]	0.75	2.51	[4; 14]
i.3	$\beta(100)$ Si(001)	$\beta[010]$ ↑↑Si[110]	0.70	1.52	[13; 14; 16]
i.7	$\beta(310)$ Si(113)	$\beta[00\bar{1}]$ ↑↑Si[110]	0.57	0.93	
i.8	$\beta(111)$ Si(210)	$\beta[01\bar{1}]$ ↑↑Si[002]	0.54	3.30	
i.9	$\beta(510)$ Si(115)	$\beta[00\bar{1}]$ ↑↑Si[1 $\bar{1}0$]	0.51	1.24	
i.10	$\beta(001)$ Si(110)	$\beta[010]$ ↑↑Si[1 $\bar{1}0$]	0.48	4.65	[17; 18]
α -FeSi ₂ Si					
i.1	$\alpha(112)$ Si(111)	$\alpha[0\bar{2}1]$ ↑↑Si[1 $\bar{1}0$]	0.90	2.15	[15]
i.2	$\alpha(214)$ Si(113)	$\alpha[201]$ ↑↑Si[1 $\bar{1}0$]	0.79	6.74	
i.3	$\alpha(111)$ Si(113)	$\alpha[220]$ ↑↑Si[1 $\bar{1}0$]	0.76	8.23	
i.4	$\alpha(001)$ Si(001)	$\alpha[220]$ ↑↑Si[1 $\bar{1}0$]	0.75	0.64	[19]
i.5	$\alpha(112)$ Si(111)	$\alpha[220]$ ↑↑Si[1 $\bar{1}0$]	0.75	2.15	[15]
i.6	$\alpha(100)$ Si(001)	$\alpha[0\bar{2}1]$ ↑↑Si[1 $\bar{1}0$]	0.75	2.98	

на R представляется хорошим критерием возможности образования данной границы раздела. Построенная таким образом линейная регрессия ($\gamma_{interface} = -8,39 \times R + 16,24$ эВ/нм²) использовалась далее для оценки удельной интерфейсной энергии.

Далее в работе исследуется влияние теплового расширения и перехода к режиму прорастания кристаллитов вглубь подложки на фазовый состав, ориентацию и огранку наноструктур дисилицидов железа.

Для оценки температурной зависимости параметров решёток FeSi₂, в рамках метода DFT и квазигармонического приближения (quasi-harmonic approximation, QHA) [20] были вычислены коэффициенты теплового расширения. Для этого были посчитаны спектры фононных колебаний ячеек различного размера, получена зависимость энтальпии от объёма и температуры, на основе чего рассчитаны зависимости параметров решётки от температуры. На рисунке 5 показаны величины напряжения интерфейсов между кремнием и дисилицидами в зависимости от температуры.

Если сравнивать величины напряжения разных интерфейсов между собой, то в первую очередь стоит обратить внимание на $\tilde{\epsilon}$ для γ -FeSi₂ || Si i.1 и α -FeSi₂ || Si i.4. При комнатной температуре напряжения этих интерфейсов примерно равны, но при повышении температуры кривая α -FeSi₂ || Si i.4

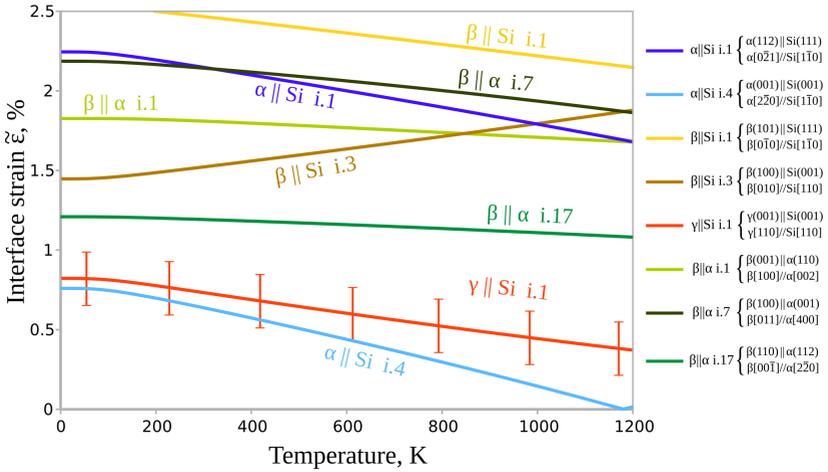


Рис. 5 — Температурные зависимости величин напряжения интерфейсов $\tilde{\epsilon}$ между кремнием и дисилицидами

снижается значительно быстрее, чем $\gamma\text{-FeSi}_2\|\text{Si i.1}$, и, несмотря на неопределенность в значениях, можно заключить, что при $T > 600$ К рост плёнки α -фазы оказывается более выгодным с точки зрения напряжённости интерфейса. Такая температурная зависимость объясняет почему, несмотря на то, что $\alpha\text{-FeSi}_2$ стабилизируется в объёме при температуре около 1200 К, данная фаза наблюдается в тонких плёнках, растущих на $\text{Si}(001)$, уже при $T = 773\text{-}873$ К [7; 19; 21], а при более низких температурах образуется кубический $\gamma\text{-FeSi}_2$ [22; 23] или, при превышении плёнкой критической толщины перехода $\gamma \rightarrow \beta$, образуется плёнка орторомбической $\beta\text{-FeSi}_2$ фазы [13].

Для изучения возможной морфологии островков $\alpha\text{-FeSi}_2$, растущих на $\text{Si}(001)$, а также, для определения взаимосвязи между условиями синтеза, огранкой островков и ориентационными соотношениями решёток $\alpha\text{-FeSi}_2$ и Si , была построена модель, связывающая форму кристаллита и его полную поверхностную энергию. Схема, иллюстрирующая модель кристаллитов, изображена на рисунке 6.

Полная поверхностная энергия кристаллита в рамках данной модели рассчитывается как:

$$E_{shape} = \sum_{i \in surface} S_i \gamma_i + \sum_{i \in interface} S_i \gamma_i - S_{hole} \gamma_{\text{Si}(001)} + S_{step} \gamma_{step}, \quad (3)$$

где S_i — площадь грани, γ_i — удельная энергия границы раздела фаз, соответствующая данной грани, S_{hole} — площадь подложки, которая оказывается закрытой выросшим кристаллитом, $\gamma_{\text{Si}(001)}$ — удельная поверхностная энергия подложки, S_{step} — боковая площадь ступеньки по периметру кристаллита, γ_{step} — эффективная удельная поверхностная энергия ступеньки

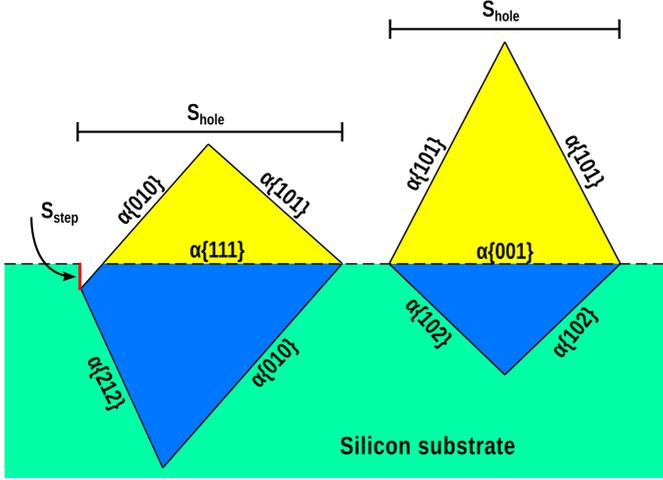


Рис. 6 — Схематическое изображение моделей нанокристаллитов $\alpha\text{-FeSi}_2$ на поверхности $\text{Si}(001)$, имеющих разные базовые плоскости: слева — $\alpha\text{-FeSi}_2(111)\parallel\text{Si}(001)$, справа — $\alpha\text{-FeSi}_2(001)\parallel\text{Si}(001)$.

ки. Последние два вклада отличают модель от обычной конструкции кристаллитов и, соответственно, не позволяют применять теорему Вульфа для нахождения минимума энергии.

В качестве свободных поверхностей рассматривались низкоиндексные $\{001\}$, $\{100\}$, $\{101\}$, $\{110\}$ и $\{111\}$, удельные поверхностные энергии которых были рассчитаны в DFT. Грани кристаллитов, представляющие интерфейсы $\alpha\text{-FeSi}_2\parallel\text{Si}$ подбирались исходя из возможности их формирования при взаимной ориентации решёток, соответствующих наиболее предпочтительным интерфейсам i.1 $\alpha\text{-FeSi}_2(112)\parallel\text{Si}(111)$ (при этом плоскости $\alpha\text{-FeSi}_2(111)$ параллельны подложке $\text{Si}(001)$) и i.4 $\alpha\text{-FeSi}_2(001)\parallel\text{Si}(001)$. Удельная энергия интерфейсов находилась по значению доли близкосовпадающих узлов R с помощью построенной ранее регрессии (см. рисунок 4d). Для значения γ_{step} использовалось несколько различных оценок, основанных на известных значениях поверхностных энергий кремния.

Среди всех возможных комбинаций граней для заданного ориентационного соотношения находился минимум энергии E_{shape} при фиксированном объёме (20 nm^3). При этом, кристаллиты с разным числом граней рассматривались отдельно. Различные конфигурации огранок с N поверхностями и M интерфейсными гранями обозначались $Ns + Mi$.

Формы огранок, соответствующие минимуму энергий в различных конфигурациях, представлены на рисунках 7 и 8. В целом видно, что формы кристаллитов, найденные в рамках минимизации энергии E_{shape} , хорошо согласуются с экспериментально наблюдаемыми островками $\alpha\text{-FeSi}_2$, выращенными на $\text{Si}(001)$, даже при гораздо большем размере последних.

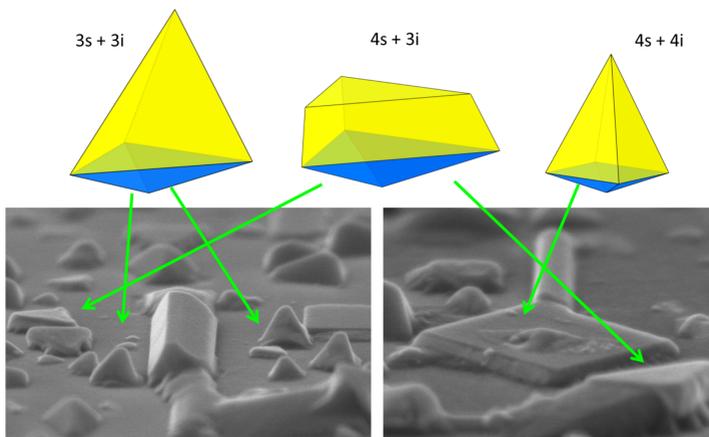


Рис. 7 — Наиболее энергетически выгодные огранки кристаллитов с ориентацией $\alpha\text{-FeSi}_2(001)//\text{Si}(001)$ и конфигурациями $3s+3i$, $4s+3i$, $4s+4i$, в сравнении с SEM-микрофотографиями $\alpha\text{-FeSi}_2$, выращенного на $\text{Si}(001)$.

В случае образования только одного интерфейса с подложкой, т.е. без возможности врастания, энергия кристаллитов с ориентацией $\alpha(001)//\text{Si}(001)$ оказывается на 10-20 % ниже, чем $\alpha(111)//\text{Si}(001)$. Такой режим роста можно ожидать при невысоких температурах синтеза, когда атомы напыляемого вещества не могут часто преодолевать барьеры проникновения под поверхность $\text{Si}(001)$, и фаза FeSi_2 растёт полностью над ней. Это согласуется с наблюдаемым при 500°C росте $\alpha(001)//\text{Si}(001)$ [21]. Однако при повышении температуры появляется возможность прорастания вглубь подложки, и равновесие смещается в сторону кристаллитов с ориентацией $\alpha(111)//\text{Si}(001)$. При $\gamma_{step} = 4.2$ эВ/нм² кристаллиты с $\alpha(001)//\text{Si}(001)$ могут быть выгоднее по энергии только для конфигураций $3s+3i$. Однако при росте числа граней минимум энергии переходит к ориентации $\alpha(111)//\text{Si}(001)$, причём разница по энергиям наиболее выгодных огранок двух ориентаций растёт по мере увеличения числа граней. Во всех случаях, при огранке конфигурации $4s+4i$ кристаллиты, соответствующие ориентации $\alpha(111)//\text{Si}(001)$, оказываются по энергии на 28 эВ ниже. Это объясняет преобладание этой ориентации при температурах выше 600°C . Низкая энергия в таком случае объясняется тем, что при прорастании кристаллита под поверхность подложки, он стремится к образованию интерфейсной грани типа $i.1 \alpha\text{-FeSi}_2(112)\text{Si}(111)$, который имеет минимально возможную энергию. В результате образования этой грани плоскость $\alpha\text{-FeSi}_2(111)$ ориентируется параллельно плоскости подложки $\text{Si}(001)$.

В дополнение к случаю роста $\alpha\text{-FeSi}_2$ на чистых подложках $\text{Si}(001)$ был рассмотрен случай синтеза на подложке с предварительно нанесённым слоем золота в качестве сурфактанта. При этом вместо свободных поверх-

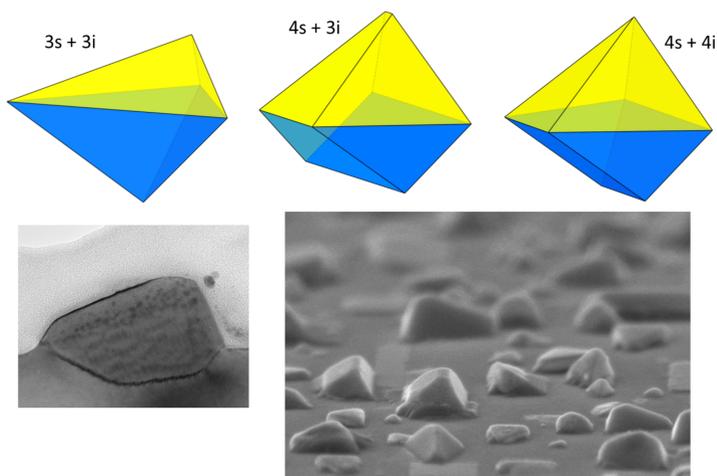


Рис. 8 — Наиболее энергетически выгодные огранки кристаллитов с ориентацией $\alpha\text{-FeSi}_2(111)//\text{Si}(001)$ и конфигурациями $3s+3i$, $4s+3i$, $4s+4i$, в сравнении с SEM-микрофотографиями $\alpha\text{-FeSi}_2$, выращенного на $\text{Si}(001)$.

ностей, т.е. границ раздела $\alpha\text{-FeSi}_2$ с вакуумом, образуются границы раздела фаз $\alpha\text{-FeSi}_2$ и Au. Учитывая действие сурфактанта, был произведён поиск форм с минимальной энергией E_{shape} при пониженных значениях $\gamma_{surface}$, $\gamma_{Si(001)}$ и γ_{step} . В результате, было обнаружено, что минимальной энергией в большинстве случаев обладают кристаллиты с ориентацией $\alpha(001)//\text{Si}(001)$. При этом стоит отметить, что для конфигураций с четырьмя поверхностными гранями имеет место смещение минимума энергии от выросших кристаллитов к эпитаксиальным островкам, имеющим плоский интерфейс, параллельный плоскости подложки $\text{Si}(001)$. Таким образом было показано, что использование сурфактанта, предварительно нанесённого на подложку $\text{Si}(001)$, может поменять форму растущих кристаллитов $\alpha\text{-FeSi}_2$, их кристаллографическую ориентацию на $\alpha(001)//\text{Si}(001)$ и, следовательно — напряжение решётки, а также способность к вращению вглубь подложки. Данные выводы подтверждаются экспериментальными работами [19; 24], в которых показано, что использование золота не приводит к росту наночастиц $\alpha\text{-FeSi}_2$, вопреки аналогии с кремнием, но позволяет управлять предпочтительной ориентацией и морфологией растущей плёнки [a7].

Пятая глава посвящена моделированию взаимодействия атомов кремния и лития, а также исследованию процесса проникновения лития в кремний через поверхность (001) методом классической молекулярной динамики. Для решения этой задачи, в работе представлен новый межатомный потенциал вида модели «погружённого» атома с угловой зависимостью (ADP), способный описывать взаимодействие атомов Si и Li в различных двойных системах.

Для подбора параметров потенциала применяется метод соответствия сил (force-matching), который заключается в минимизации невязок значений сил, полученных при помощи DFT и с помощью предполагаемого потенциала ADP. Задача поиска глобального минимума функции невязки решалась в два этапа: сначала применялся общий поиск с помощью стохастического эволюционного алгоритма, а затем решения уточнялись локальной оптимизацией по алгоритму Левенберга-Марквардта.

Полученный потенциал даёт хорошее описание межатомных сил, которые показывают намного меньшее отклонение от рассчитанных в DFT, по сравнению с потенциалом Стиллинджера—Вебера (SW) (см. рисунок 9). Также потенциал хорошо воспроизводит макроскопические свойства кристаллического и аморфного кремния, сплавов лития и кремния, а также энергии сорбции и высоты барьеров миграции атомов Li на Si(001).

Затем полученный потенциал использовался для молекулярно-динамического моделирования проникновения атомов лития через поверхность Si(001) методом классической молекулярной динамики при температурах 500-800 К. В течение всего процесса проникновение происходит послойно, с сохранением чёткой бездиффузной плоской границы между кристаллическим кремнием и $\text{Si}_{0,5}\text{Li}_{0,5}$ (см. рисунок 10). Данный результат подтверждается экспериментальными данными, указывающими на наличие резкой границы между кристаллическим кремнием и литированной фазой [25].

При сравнении с экспериментальными данными для диффузии одиночных атомов лития в объёме кремния, можно заключить, что образование интерфейса $\text{Si}_{0,5}\text{Li}_{0,5}$ //Si качественным образом меняет кинетику проникновения лития в кремний. Энергия активации данного процесса (0,374 эВ) оказывается значительно ниже, чем у обычной диффузии для малых концентраций лития (0,655 эВ), что может быть связано с деформацией кристаллической решётки кремния вблизи границы раздела фаз.

Механизм наблюдаемой послойной диффузии может быть определён следующим образом. Сначала один атом лития переходит через границу раздела фаз и занимает междоузлия в кремнии, при этом деформируя окружающую решётку Si и вызывая расширение связей кремний-кремний в направлении, перпендикулярном поверхности кристалла. Расстояния Si-Si увеличиваются с 2,35 до 2,55 Å, что приводит к уменьшению барьеров миграции Li в смежные междоузлия. Согласно расчётам барьеров перескока лития в решётке кремния, когда атом Li окружён 0, 1, 2 или 3 занятыми литием междоузлиями, барьеры для миграции этого атома Li в соседнее (незанятое) междоузлие составляют 0,903, 0,735, 0,477 и 0,362 эВ, соответственно. Как следствие, при перескоке одного атома лития ускоряется переход лития в соседние с ним позиции, который дальше распространяет деформацию кремниевой решётки. В конечном итоге, происходит полное заполнение данного слоя междоузлий литием и, соответственно, продвижение границы раздела фаз.

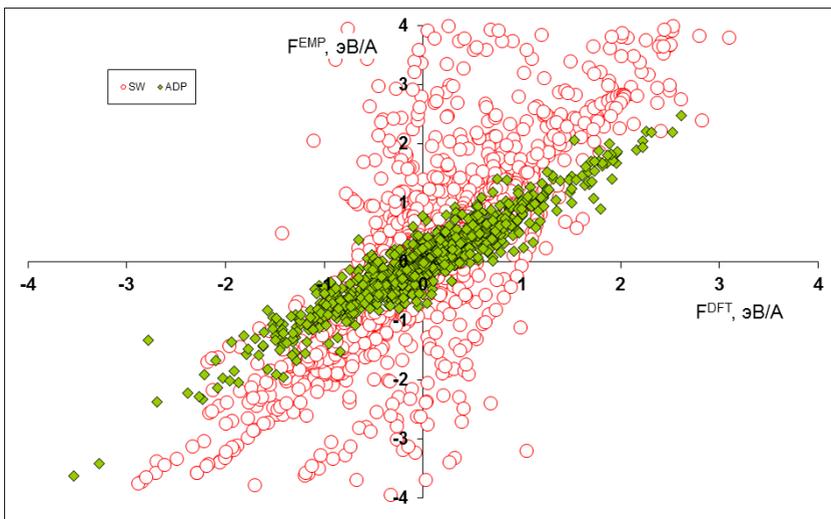


Рис. 9 — Сравнение сил в эталонных структурах, рассчитанных с помощью DFT (по оси абсцисс) и потенциалами ADP и SW (по оси ординат).

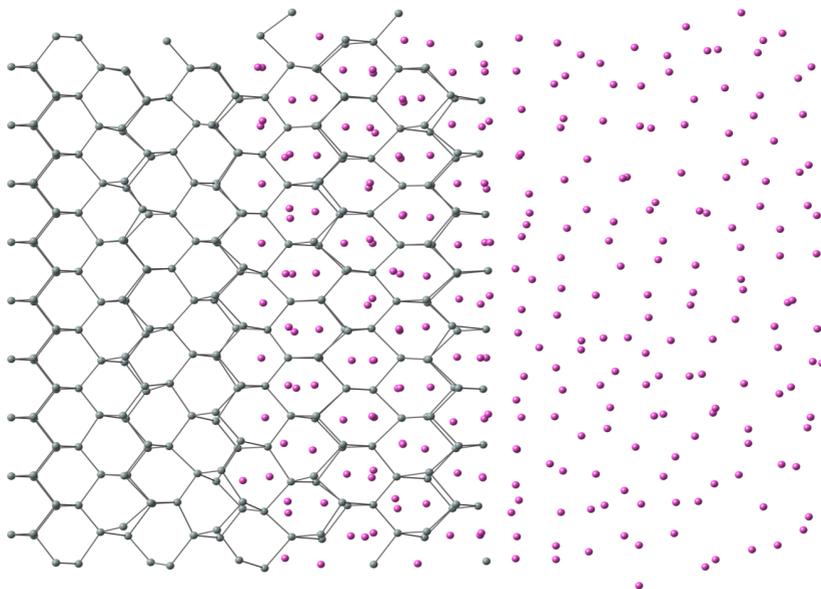


Рис. 10 — Диффузия лития в кристаллический кремний через поверхность Si (100): а) начальная конфигурация ячейки моделирования; б) после 2 нс молекулярной динамики при температуре 600 К

В заключении приведены основные результаты работы, которые заключаются в следующем:

1. В рамках теории функционала плотности (DFT) доказана стабильность структуры новой фазы высшего силицида марганца $Mn_{17}Si_{30}$, впервые обнаруженной в тонких плёнках, получаемых твердофазным синтезом. Рассчитана зонная структура новой фазы и обнаружено, что бездефектная фаза $Mn_{17}Si_{30}$ должна иметь n-тип проводимости. Расчёты ячеек $Mn_{17}Si_{30}$ с дефектами показывают, что вакансии по марганцу создают заполненные примесные уровни внутри запрещённой щели и не снижают уровень Ферми до валентной зоны. Вакансии по кремнию могут приводить к смене знака носителей с n-типа на p-тип.
2. Предложен новый метод для определения ориентационных соотношений и интерфейсных плоскостей между фазами при эпитаксиальном росте. В случае интерфейсов дисилицидов железа (α -, β - и γ - $FeSi_2$) с кремниевыми подложками установлена корреляция между долей совпадающих узлов, рассчитанной в данном методе, и энергией границы раздела фаз. Метод показывает, что интерфейсы β - $FeSi_2$ имеют большую плотность совпадающих узлов с плоскостью кремния (111) по сравнению с (001), что согласуется с экспериментом.
3. Наблюдаемая в эксперименте смена эпитаксиальной фазы дисилицида, растущей на поверхности Si(001), с β - на α -фазу при температуре <900 К, объяснена напряжением интерфейсов силицид/кремний, рассчитанных на основе коэффициентов теплового расширения, полученных в рамках DFT.
4. Наблюдаемая в эксперименте зависимость базовой ориентации и огранки кристаллитов α - $FeSi_2$ на подложке Si(001) от температуры и подготовки поверхности объяснена на основе расчётов энергий поверхностей и границ раздела фаз. Для случая низких температур и невозможности врастания кристаллитов вглубь подложки, определено, что минимальной энергии соответствуют кристаллиты с базовой ориентацией α - $FeSi_2(001)//Si(001)$. При повышении температуры и возможности врастания, рассчитанный минимум энергии смещается в сторону кристаллитов, имеющих базовую ориентацию α - $FeSi_2(111)//Si(001)$. Применение золота в качестве сурфактанта, понижающего поверхностные энергии, смещает минимум энергий обратно в сторону кристаллитов с ориентацией α - $FeSi_2(001)//Si(001)$ независимо от возможности врастания.
5. На основе DFT расчётов подобраны параметры многочастичного межатомного потенциала в рамках модели погруженного атома с угловой зависимостью для моделирования двойных систем литий-кремний методом классической молекулярной динамики. При моделировании проникновения лития в кристаллический кремний сквозь поверхность (001) с помощью данного потенциала обнаружено образование слоя $Si_{0,5}Li_{0,5}$. Показано, что наличие примесных атомов Li в междоузлиях решётки Si вблизи границы раздела фаз существенно снижает барьер перескока атомов лития через границу в

соседние междоузлия, в следствие чего реализуется механизм послыоного роста $\text{Si}_{0,5}\text{Li}_{0,5}$. Рассчитана температурная зависимость скорости продвижения границы $\text{Si}_{0,5}\text{Li}_{0,5}/\text{Si}$ вглубь кремния и оценена энергия активации этого процесса (0,375 эВ).

Публикации автора по теме диссертации

- a1. *Visotin, M. A.* Prediction of orientation relationships and interface structures between α -, β -, γ - FeSi_2 and Si phases / **M. A. Visotin**, I. A. Tarasov, A. S. Fedorov [et al.] // Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials. — 2020. — Vol. 76, no. 3. — P. 469–482.
- a2. *Tarasov, I. A.* Selective synthesis of higher manganese silicides: new $\text{Mn}_{17}\text{Si}_{30}$ phase, its electronic, transport, and optical properties in comparison with Mn_4Si_7 / I. A. Tarasov, **M. A. Visotin**, T. V. Kuznetzova [et al.] // Journal of Materials Science. — 2018. — Vol. 53, no. 10. — P. 7571–7594.
- a3. *Tarasov, I. A.* Si/Fe flux ratio influence on growth and physical properties of polycrystalline β - FeSi_2 thin films on Si(100) surface / I. A. Tarasov, **M. A. Visotin**, A. S. Aleksandrovsky [et al.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2017. — Vol. 440. — P. 144–152.
- a4. *Mikhaleva, N. S.* Ab initio and empirical modeling of lithium atoms penetration into silicon / N. S. Mikhaleva, **M. A. Visotin**, Z. I. Popov [et al.] // Computational Materials Science. — 2015. — Vol. 109. — P. 76–83.
- a5. *Fedorov, A. S.* Theoretical Study of the Lithium Diffusion in the Crystalline and Amorphous Silicon as well as on its Surface / A. S. Fedorov, A. A. Kuzubov, N. S. Eliseeva, Z. I. Popov, **M. A. Visotin**, N. G. Galkin // Solid State Phenomena. Vol. 213. Trans Tech Publ. 2014. — P. 29–34.
- a6. *Михалева, Н. С.* Теоретическое исследование внедрения атомов лития в кремний / Н. С. Михалева, А. А. Кузубов, З. И. Попов, А. Д. Еремина, **М. А. Высотин** // Сибирский журнал науки и технологий. — 2015. — Т. 16, № 2. — С. 456–463.
- a7. Патент 2681635. Российская Федерация, МПК С30В23/08. Способ получения нанокристаллов силицида железа α - FeSi_2 с изменяемой преимущественной ориентацией: № 2018104934: заявл. 08.02.2018: опубл. 11.03.2019 / И. А. Тарасов, И. А. Яковлев, **М. А. Высотин**, Т. Е. Смолярова, С. Н. Варнаков, С. Г. Овчинников. — 7 с.

Список литературы

1. *Wolf, S.* Spintronics: a spin-based electronics vision for the future / S. Wolf [et al.] // science. — 2001. — Vol. 294, no. 5546. — P. 1488–1495.
2. *Prinz, G. A.* Magnetoelectronics / G. A. Prinz // Science. — 1998. — Vol. 282, no. 5394. — P. 1660–1663.

3. *Istratov, A.* Iron contamination in silicon technology / A. Istratov, H. Hieslmair, E. Weber // Applied Physics A. — 2000. — Vol. 70, no. 5. — P. 489–534.
4. *Chi, D.* Semiconducting beta-phase FeSi₂ for light emitting diode applications: Recent developments, challenges, and solutions / D. Chi // Thin Solid Films. — 2013. — Vol. 537. — P. 1–22.
5. *Liu, Z.* Electrical and photovoltaic properties of iron-silicide/silicon heterostructures formed by pulsed laser deposition / Z. Liu, M. Watanabe, M. Hanabusa // Thin Solid Films. — 2001. — Vol. 381, no. 2. — P. 262–266.
6. *Tripathi, J.* Self-ordered magnetic α -FeSi₂ nano-stripes on Si(111) / J. Tripathi, G. Markovich, I. Goldfarb // Applied Physics Letters. — 2013. — Vol. 102, no. 25. — P. 251604.
7. *Cao, G.* Ferromagnetism and nonmetallic transport of thin-film α -FeSi₂: A stabilized metastable material / G. Cao [et al.] // Physical Review Letters. — 2015. — Vol. 114, no. 14. — P. 147202.
8. *Beaulieu, L.* Colossal reversible volume changes in lithium alloys / L. Beaulieu [et al.] // Electrochemical and Solid-State Letters. — 2001. — Vol. 4, no. 9. — P. A137–A140.
9. *Migas, D.* Ab initio study of the band structures of different phases of higher manganese silicides / D. Migas [et al.] // Physical Review B. — 2008. — Vol. 77, no. 7. — P. 075205.
10. *Kelly, P.* Edge-to-edge matching—the fundamentals / P. Kelly, M.-X. Zhang // Metallurgical and Materials Transactions A. — 2006. — Vol. 37, no. 3. — P. 833–839.
11. *Liang, Q.* Determining interphase boundary orientations from near-coincidence sites / Q. Liang, W. Reynolds Jr. // Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science. — 1998. — Vol. 29, no. 8. — P. 2059–2072.
12. *Jelver, L.* Determination of low-strain interfaces via geometric matching / L. Jelver [et al.] // Physical Review B. — 2017. — Vol. 96, no. 8. — P. 085306.
13. *Suemasu, T.* Epitaxial growth of semiconducting β -FeSi₂ and its application to light-emitting diodes / T. Suemasu [et al.] // Thin Solid Films. — 2004. — Vol. 461, no. 1. — P. 209–218.
14. *Mahan, J.* Surface electron-diffraction patterns of β -FeSi₂ films epitaxially grown on silicon / J. Mahan [et al.] // Journal of Applied Physics. — 1993. — Vol. 74, no. 3. — P. 1747–1761.
15. *Berbezier, I.* High-resolution electron microscopy study of α -FeSi₂ heteroepitaxy on Si(111) / I. Berbezier, J. Chevrier, J. Derrien // Surface Science. — 1994. — Vol. 315, no. 1/2. — P. 27–39.
16. *Konuma, K.* Formation of epitaxial β -FeSi₂ films on Si(001) as studied by medium-energy ion scattering / K. Konuma [et al.] // Journal of Applied Physics. — 1993. — Vol. 73, no. 3. — P. 1104–1109.
17. *Jedrecy, N.* Epitaxy of β -FeSi₂ on Si(111) / N. Jedrecy [et al.] // Physical Review B. — 1993. — Vol. 48, no. 12. — P. 8801–8808.
18. *Akiyama, K.* Epitaxial growth of (010)-oriented β -FeSi₂ film on Si(110) substrate / K. Akiyama, H. Funakubo, M. Itakura // Vol. 1493. — 2013. — P. 189–194.
19. *Tarasov, I.* Growth of α -FeSi₂ nanocrystals on Si(100) with Au catalyst / I. Tarasov [et al.] // Materials Letters. — 2016. — Vol. 168. — P. 90–94.

20. *Boyer, L.* Calculation of thermal expansion, compressibility, and melting in alkali halides: NaCl and KCl / L. Boyer // Physical Review Letters. — 1979. — Vol. 42, no. 9. — P. 584.
21. *Itakura, M.* Epitaxial orientation and morphology of β -FeSi₂ produced on a flat and a patterned Si (001) substrates / M. Itakura [et al.] // Thin solid films. — 2007. — Vol. 515, no. 22. — P. 8169–8174.
22. *Das, D.* Self-organized patterns along sidewalls of iron silicide nanowires on Si(110) and their origin / D. Das [et al.] // Applied Physics Letters. — 2014. — Vol. 105, no. 19. — P. 191606.
23. *Goldfarb, I.* Tuning magnetic response of epitaxial iron-silicide nanoislands by controlled self-assembled growth / I. Goldfarb [et al.] // Physical Review B. — 2017. — Vol. 96, no. 4. — P. 045415.
24. *Tarasov, I. A.* Tailoring the preferable orientation relationship and shape of α -FeSi₂ nanocrystals on Si (001): the impact of gold and the Si/Fe flux ratio, and the origin of α /Si boundaries / I. A. Tarasov [et al.] // CrystEngComm. — 2020. — Vol. 22, no. 23. — P. 3943–3955.
25. *Liu, X. H.* In situ atomic-scale imaging of electrochemical lithiation in silicon / X. H. Liu [et al.] // Nature nanotechnology. — 2012. — Vol. 7, no. 11. — P. 749–756.

Отпечатано в типографии Института физики им. Л.В. Киренского
Сибирского отделения Российской академии наук —
обособленного подразделения ФИЦ КНЦ СО РАН.

Тираж 70 экз. Заказ № 9. Объём 1,4 усл. печ. л. Формат 60×84/16.
660036, Красноярский край, г. Красноярск, ул. Академгородок, 50, стр. 38