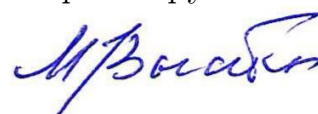


Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный
исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского
отделения Российской академии наук» (ФИЦ КНЦ СО РАН)
Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской
академии наук – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН
(ИФ СО РАН)

На правах рукописи



Высотин Максим Александрович

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

Специальность 1.3.8.

Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук, доцент
Федоров Александр Семенович

Красноярск — 2021

Оглавление

| | Стр. |
|--|------|
| Введение | 5 |
| Глава 1. Соединения кремния с металлами | 10 |
| 1.1 Взаимодействие атомов кремния с атомами металлов | 10 |
| 1.2 Кремний в качестве материала для анодов литий-ионных аккумуляторов | 13 |
| 1.3 Высшие силициды марганца как перспективные термоэлектрические материалы | 15 |
| 1.4 Тонкоплёночные силициды железа | 18 |
| 1.5 Выводы и формулировка цели и задач работы | 21 |
| Глава 2. Методы и модели | 23 |
| 2.1 Теория функционала плотности | 23 |
| 2.1.1 Теоремы Хоэнберга—Кона | 24 |
| 2.1.2 Уравнения Кона—Шэма | 25 |
| 2.1.3 Обменно-корреляционный потенциал | 26 |
| 2.2 Межатомные потенциалы | 29 |
| 2.2.1 Парные и многоцентровые потенциалы | 29 |
| 2.2.2 Потенциалы для кремния | 30 |
| 2.2.3 Модели погружённого атома и потенциала с угловой зависимостью | 32 |
| Глава 3. Влияние вакансий на электронные свойства Mn_4Si_7 и $Mn_{17}Si_{30}$ | 34 |
| 3.1 Структурная характеристика фазы $Mn_{17}Si_{30}$ | 34 |
| 3.2 Зонная структура Mn_4Si_7 и $Mn_{17}Si_{30}$ | 37 |
| 3.3 Влияние вакансий на электронные свойства Mn_4Si_7 и $Mn_{17}Si_{30}$ | 39 |
| 3.4 Выводы по главе | 45 |

| | |
|--|-----------|
| Глава 4. Поверхностные и интерфейсные явления в формировании дисилицидов железа на поверхности кремния | 46 |
| 4.1 Ориентационные соотношения между решётками α -, β -, γ -FeSi ₂ и Si | 46 |
| 4.1.1 Методология предсказания ориентационных соотношений | 46 |
| 4.1.2 Плотнупакованные кристаллографические вектора | 49 |
| 4.1.3 Перебор возможных ориентационных соотношений | 49 |
| 4.1.4 Напряжение интерфейса | 50 |
| 4.1.5 Подсчёт доли совпадающих узлов | 51 |
| 4.1.6 Предпочтительные ориентационные соотношения и интерфейсы | 54 |
| 4.2 Роль температуры в формировании структуры FeSi ₂ на поверхности кремния | 58 |
| 4.3 Влияние теплового расширения на интерфейсы FeSi ₂ с Si(001) | 60 |
| 4.3.1 Расчёт коэффициентов теплового расширения дисилицидов железа | 60 |
| 4.3.2 Температурная зависимость параметров ячеек FeSi ₂ и Si | 63 |
| 4.3.3 Напряжение интерфейсов между фазами FeSi ₂ и Si | 64 |
| 4.4 Связь огранки кристаллитов и кристаллографической ориентации плёнок α -FeSi ₂ на Si(001) | 67 |
| 4.4.1 Модель энергии кристаллита α -FeSi ₂ на подложке Si(001) | 69 |
| 4.4.2 Параметры модели | 74 |
| 4.4.3 Результаты поиска оптимальных огранок кристаллитов | 77 |
| 4.4.4 Влияние золота как сурфактанта на огранку и ориентацию α -FeSi ₂ на Si(001) | 80 |
| 4.5 Выводы по главе | 85 |
| Глава 5. Молекулярно-динамическое моделирование проникновения лития в кремний через поверхность (001) | 86 |
| 5.1 Параметризация потенциала ADP | 86 |
| 5.2 Подгонка параметров потенциала | 89 |
| 5.3 Свойства полученного потенциала | 93 |

| | Стр. |
|---|------------|
| 5.4 Моделирование проникновения лития через Si(001) | 100 |
| 5.5 Выводы по главе | 105 |
| Заключение | 106 |
| Список сокращений и условных обозначений | 108 |
| Список литературы | 109 |

Введение

Актуальность темы. Потребность в получении и исследовании новых функциональных материалов для энергетики и электроники обусловлена необходимостью увеличения эффективности работы устройств, выполняющих переработку, хранение и передачу информации [1]. В частности, увеличения дальности и объёма передаваемой информации, скорости обработки и плотности её хранения, энергоэффективности работы устройств, а также доступности, экологичности и стоимости используемых материалов [2; 3]. 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 [4].

Одним из наиболее многообещающих комплексов материалов, способных найти применение в развитии средств обработки, хранения и передачи информации, является система «железо — кремний» [4]. 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 [5; 6]. Также, данное соединение пригодно для преобразования солнечной энергии в электричество [7]. Кроме этого, наноструктуры металлической фазы $\alpha\text{-FeSi}_2$ также представляют интерес благодаря возможности применения в магнитных запоминающих устройствах и спинтронике [8; 9].

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 выдерживать вибрационные и тепловые нагрузки.

Кроме железа и марганца, 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 по сравнению с другими известными анодными материалами. Однако, не смотря на это достоинство материала, процесс внедрения лития в кремний сопровождается большим изменением удельного объема ($\sim 300\%$) [10], 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 наносуспензий). Для описания процесса литирования для таких наносистем ввиду сложности их получения и измерения крайне важно изучить основные 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 $Mn_{17}Si_{30}$ n- и p-типа.

Методология и методы исследования. Квантово-химические расчёты параметров кристаллических решёток, электронной структуры и других физико-химических свойств рассматриваемых соединений проводился 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 ориентацион-

ных 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 вставания вглубь подложки. Прораствание 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 - $FeSi_2(001)\parallel Si(001)$.
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 MAX-материалам «1st FunMAX» (г. Красноярск, Россия, 2020).

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 [11–17].

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения. Полный объём диссертации составляет 124 страницы, включая 31 рисунок и 11 таблиц. Список литературы содержит 168 наименований.

Глава 1. Соединения кремния с металлами

1.1 Взаимодействие атомов кремния с атомами металлов

Сегодня наиболее важным применением кремния в первую очередь является «металл-диэлектрик-полупроводник»-технология микроэлектроники, однако кремний также входит в состав важнейших функциональных материалов. Сюда можно включить самые распространённые конструкционные материалы — стали и алюминиевые сплавы, солнечные элементы, керамические материалы, стёкла, кремний-органические соединения и многое другое... При этом кремний, несмотря на то что в чистой форме он является ковалентно-связанным материалом, зачастую образует соединения в виде твёрдых растворов или интерметаллических соединений - силицидов.

Силициды — соединения кремния с менее электроотрицательными элементами, главным образом металлами, а также с некоторыми неметаллами, представляют крупный класс неорганических соединений. Поскольку кремний является элементом четвёртой группы, также как и углерод, он способен выстраивать многообразные и довольно сложные структуры в соединениях с другими атомами. Для кремния характерна электронная конфигурация sp^3 , также как и для углерода, у которого она образуется вследствие одноэлектронного $s \rightarrow p$ -перехода ($2s^2 2p^2 \rightarrow 2s^1 2p^3$). Однако вследствие более высоких главных квантовых чисел валентных $3s$ - и $3p$ -электронов, sp^3 конфигурация кремния обладает меньшей энергетической устойчивостью. Для кремния, как и для бора, характерны ослабленные или достраивающиеся sp^3 -конфигурации, что определяет известную общность этих неметаллов в их соединениях. В частности, это выражается в их стремлении к образованию относительно обособленных ковалентно-связанных структурных элементов (B—B и Si—Si) в кристаллических решетках соединений с другими атомами [18].

Силициды по типу химической связи могут быть подразделены на три основные группы: ионно-ковалентные, ковалентные и металлоподобные в зависимости от донорно-акцепторной способности партнера.

Ионно-ковалентные силициды образуются щелочными, щелочноземельными (включая бериллий и магний) металлами, а также металлами подгрупп ме-

ди и цинка, т.е. всеми металлами со значительной электроположительностью, являющимися сильными донорами валентных электронов. Для силицидов данной группы характерно сочетание ионной связи (между атомами металлов и атомами кремния) с ковалентной связью между атомами кремния. В кристаллических структурах силицидов щелочных металлов состава $MeSi$ ($Me = Na, K, Rb, Cs$) атомы кремния образуют тетраэдрические изолированные группировки с электронной конфигурацией sp^3 представляющие полианионы Si_4^{4-} , окруженные 16 атомами щелочного металла. Прочность такого структурного элемента возрастает с понижением первого ионизационного потенциала щелочного металла, т.е. от натрия к цезию, что связано с облегчением передачи валентного электрона для стабилизации sp^3 -конфигураций атомов кремния. При нагревании моносилициды щелочных металлов теряют часть атомов металла, переходя в полисилициды $MeSi_6$ и $MeSi_8$ с образованием еще более сложных структурных группировок из атомов кремния и одновременным увеличением доли ионной связи между этими группировками и атомами металла. Склонность к образованию полисилицидов тоже возрастает с понижением ионизационного потенциала атомов металлов. Особое положение занимает литий, у атомов которого возможны $s \rightarrow p$ -переходы, поэтому наряду с группировками из атомов кремния образуются также ковалентно-связанные группировки из атомов лития.

Силициды щелочноземельных металлов имеют составы: Me_3Si , $MeSi$ и $MeSi_2$, для них также характерно образование структурных элементов из атомов кремния, усложняющихся с увеличением отношения Si/Me . В решетках Me_3Si атомы кремния изолированы одни от другого, в решетках $MeSi$ образуются цепи, в решетке $MeSi_2$ — гофрированные слои.

Металлоподобные силициды образуются главным образом переходными металлами. Они характеризуются сочетанием металлической связи между атомами металлов и кремния с ковалентной связью между атомами кремния, а также значительной долей ковалентной связи между атомами металла, возрастающей с уменьшением донорной способности металлов. Доли этих типов связи могут изменяться в широких пределах в зависимости от степени заполненности d - и f -электронных оболочек переходных металлов и от стехиометрического соотношения атомов металлов и кремния в силицидах. При росте содержания кремния в силицидах этого типа соответственно усложняются их структуры. Низшие силициды имеют металлические структуры с изолированными атомами

кремния (например, структуру β – W состава Me_3Si), образуемые при замещении атомами кремния атомов металла, при условии, что $R_{Si}/R_{Me} < 0,84 - 0,85$. С повышением относительного содержания кремния появляются структуры с изолированными парами из атомов кремния (типы U_3Si_2 , $FeSi_2$), с цепями из атомов кремния (тип Mn_5Si_3), со слоями из атомов кремния (типы $MoSi_2$, $CrSi_2$, $TiSi_2$) и пространственными каркасами из атомов кремния α – $ThSi_2$.

Температуры плавления силицидов переходных металлов обычно меньше, чем у исходных металлов (0,7–0,9 от температуры плавления соответствующего металла), что существенно отличает их от карбидов, боридов и даже нитридов; твердость их также относительно невысока и не превышает 1500 кгс/мм² [18]. Некоторые высшие силициды этой группы являются полупроводниками ($MnSi_2$, $CrSi_2$, $ReSi_2$, β – $FeSi_2$), а часть силицидов — сверхпроводниками с довольно высокой критической температурой (например, V_3Si $T_c \sim 17$ К). Многие силициды переходных металлов парамагнитны, причем парамагнетизм у них выражен гораздо слабее, чем у соответствующих металлов.

Силициды этой группы химически весьма устойчивы, а некоторые из них наиболее устойчивы против окисления среди всех бескислородных соединений (например, дисилицид молибдена $MoSi_2$).

Ковалентные силициды образуются взаимными соединениями неметаллов, а в общем случае s- и p-элементами. Они характеризуются преимущественно ковалентными связями между атомами. Название «силициды» в данном случае число условное, так как в состав ковалентных силицидов входят элементы, более электроотрицательные, чем Si (имеющий по Полингу электроотрицательность 1,8), такие как бор (2,0), углерод (2,5), азот (3,0), кислород (3,5), фосфор (2,1), сера (2,5). Поэтому правильнее их называть производными более электроотрицательных элементов — боридами, карбидами, нитридами кремния.

В настоящее время разработаны многочисленные методы получения силицидов, обычно основанные на непосредственном синтезе из элементов или на восстановлении окислов кремнием. Такие тугоплавкие соединения, как дисилицид титана, хрома, молибдена и др., производятся в промышленных масштабах. В последние годы развиваются методы получения силицидов восстановлением смесей галогенидов в газовой фазе (в том числе по варианту псевдосжижения) из вспомогательной металлической ванны, плазмохимические.

Силициды, обладая ценными свойствами, например высокими температурами плавления, большой окислостойкостью, жаропрочностью, благоприят-

ными электрическими и механическими свойствами, находят также самостоятельное применение в некоторых новых областях современной техники и имеют большие перспективы применения в будущем. Этими двумя причинами объясняется возросшее за последнее время число исследований, посвященных силицидам, а также близкородственными им германидами металлов [19]. Изучение силицидов и в целом соединений металлов с кремнием представляет также значительный теоретический интерес, так как позволяет на сравнительно простых объектах выявить многие вопросы электронного строения, химической связи, особенностей образования различных структур, а это в свою очередь является шагом на пути создания материалов с заранее заданными свойствами.

1.2 Кремний в качестве материала для анодов литий-ионных аккумуляторов

Учитывая современное развитие мобильной электроники, потребность в аккумуляторах будет постоянно расти.

Одним из наиболее распространённых аккумуляторов являются литий-ионные батареи. Устройство литий-ионного аккумулятора и механизм заряда-разряда [20] представлен на рисунке 1.1. На сегодняшний день наиболее популярным материалом для анода в таких батареях является графит или родственные углеродные материалы. В качестве катода обычно применяется один из трех материалов: слоистый оксид (такой как LiCoO_2); полианион (например, LiFePO_4) или шпинель (LiMn_2O_4). Электролит в основном делается из смеси типичных органических карбонатов, таких как этиленкарбонат (EC) или диэтилкарбонат (DEC), содержащие комплексы лития, такие как: гексафторфосфат лития (LiPF_6), гексафторарсенат литий (LiAsF_6), перхлорат лития (LiClO_4) и тетрафторборат лития (LiBF_4). Для отделения анода от катода используют очень тонкий лист микроперфорированного пластика. Зарядка литий-ионной батареи осуществляется за счёт перемещения ионов лития от катода к аноду через электролит, в то время как поток электронов течёт по внешней электрической цепи. Во время разряда происходит обратный процесс (рисунок 1.1) [21]. В батарее типа C/ LiPF_6 с EC–DMC/ LiMO_2 ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{W}$) протекает следующая последовательность процессов [22]: полуреакция на катоде (1.1), полу-

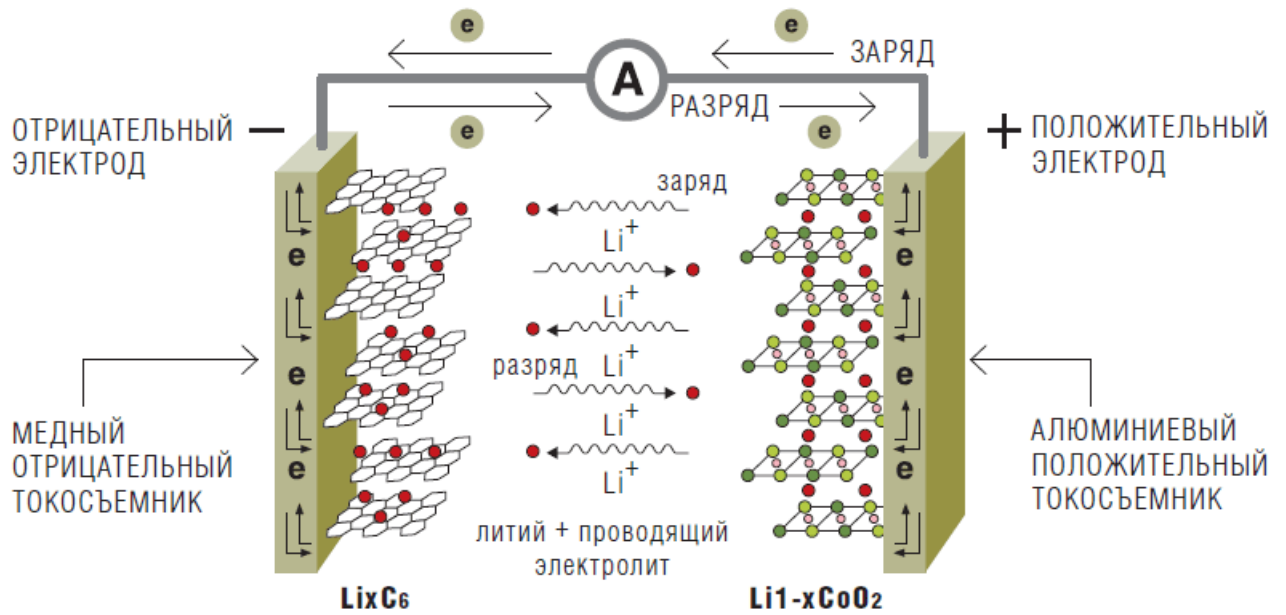
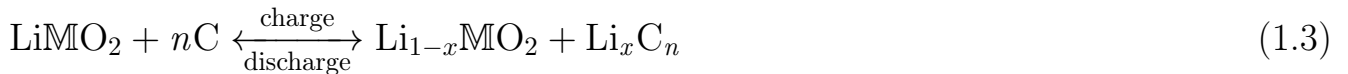
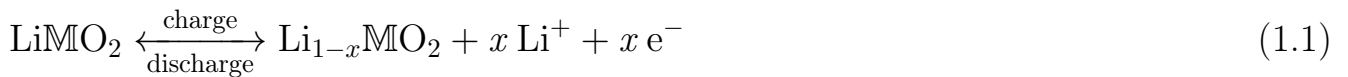


Рисунок 1.1 — Принципиальная схема работы литий-ионного аккумулятора.

реакция на аноде (1.2), полная реакция (1.3).



Несмотря на большой успех современных литий-ионных батарей, темпы развития портативной электроники и техники предъявляют всё более высокие требования к плотности энергии и быстродействию аккумуляторов, что делает крайне актуальным поиск более эффективных анодных и катодных материалов [23]. Одним из наиболее перспективных материалов для использования в качестве анода литий-ионных батарей является кремний, имеющий очень высокую теоретическую удельную емкость (4200 мА · ч/г), превышающую в несколько раз удельную емкость графита (372 мА · ч/г) [24].

Однако, кремний имеет ряд недостатков, которые препятствуют применению его в качестве анодного материала. В первую очередь, по мере внедрения лития в кремний проходит ряд фазовых переходов и, как следствие, происходит значительное изменение объема. При достижении максимума содержания лития $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ величина объёмного расширения достигает до 300 % [10]. Это, в свою очередь, приводит к большим внутренним механическим напряжениям и, как следствие, к постепенному износу и разрушению материала [25; 26]. Кроме этого, чистый кремний имеет низкую электропроводность, а также невысокий

коэффициент диффузии Li^+ . В результате этого кремний не может использоваться в батареях большой удельной мощности.

Применение наноструктурированного кремния, в значительной степени, способно решить указанные выше проблемы. Многочисленные исследования тонких пленок кремния [27], кремниевых нанопроводов [28; 29], наночастиц [30; 31], нанотрубок [32; 33] и пористых структур [34–36] показали весьма перспективные результаты при использовании в качестве анодных материалов в литий-ионных аккумуляторах. Однако, они подвержены значительной деградации и ёмкость существенно снижается, особенно при циклировании при силе тока, близкой к максимальному значению. Например, в работе [37], наночастицы кремния изначально показывают удельную емкость $3952 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$, однако после 50 циклов при 0.5 С (2000 мА/г) доступная ёмкость падает до уровня менее 28 % от первоначальной.

Для того чтобы определить причины такой резкой деградации, необходимо более детально исследовать происходящие в аноде процессы. Первостепенным вопросом при этом является изучение кинетики проникновения лития в кремниевые структуры, поскольку неравномерное литирование ведёт к деформации материала, а скорость диффузии Li по сути определяет быстродействие аккумулятора [38].

1.3 Высшие силициды марганца как перспективные термоэлектрические материалы

Подробные исследования системы Mn-Si были проведены впервые в 1906 году. Doering et al. показали сосуществование двух стабильных фаз со стехиометрией Mn_2Si и MnSi [39]. Первые рентгеноструктурные исследования системы Mn-Si были проведены в 1933, были получены экспериментальные данные для фаз Mn_3Si , MnSi и MnSi_2 [40]. В последующие годы методами металлографического, рентгеновского и термического анализов [41–44] фазовый состав системы Mn-Si неоднократно уточнялся, и, на сегодняшний день, насчитывается более десятка фаз (см. Рис 1.2). По данным Gokhale и др. [45] в системе Mn-Si существуют следующие фазы: жидкая фаза L, четыре аллотропные модификации твердого раствора марганца — $\alpha\text{-Mn}$, $\beta\text{-Mn}$, $\gamma\text{-Mn}$, $\delta\text{-Mn}$, а также промежуточ-

ные фазы R (или Mn_6Si), ν (или Mn_9Si_2), Mn_3Si , Mn_5Si_2 , $MnSi$, Mn_5Si_3 и ряд высших силицидов марганца ($MnSi_{1,75-x}$).

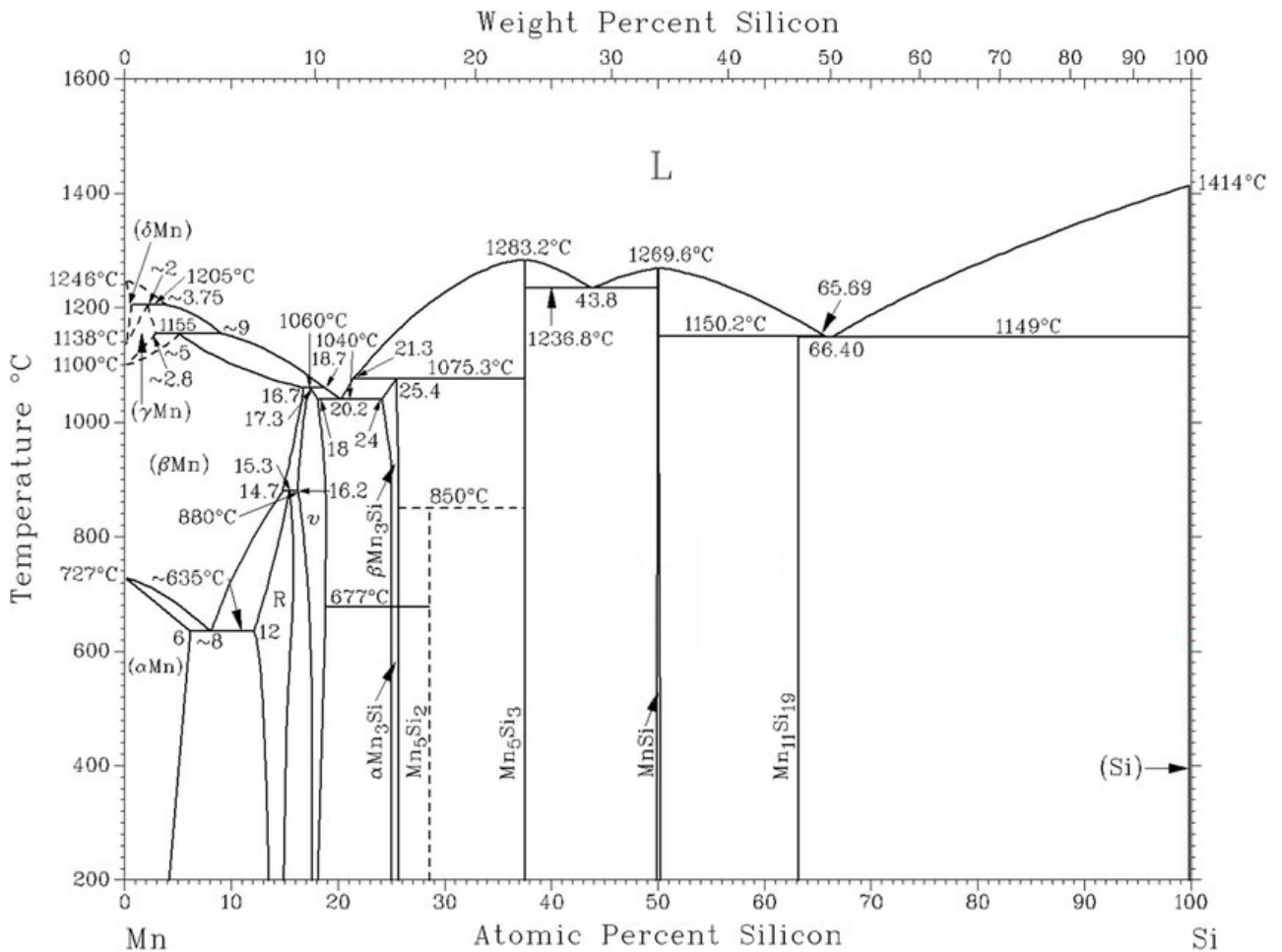


Рисунок 1.2 — Фазовая диаграмма марганец-кремний [45]

Семейство высших силицидов марганца (ВСМ) с общей формулой Mn_nSi_{2n-m} привлекло внимание своей интересной кристаллической структурой. Н. Nowotny в 1970 г [46] показал, что она может быть описана на основе представления о подрешетках марганца и кремния, причём параметр элементарной ячейки в направлении оси является функцией состава ВСМ. Все фазы высшего силицида марганца имеют схожий мотив построения решетки, называемый структурой «труба-лестница» («chimney-ladder»): атомы марганца формируют в тетрагональной подрешётке со структурой β -олова («труба») и параметрами $a=0,552$ нм, и $c=0,439$ нм. Атомы кремния формируют подрешётку в форме двойной спирали («лестница») с периодом c_{Si} , приблизительно равным четырем периодам c_{Mn} , идущие сквозь тетрагональную подрешетку марганца. В то время, как период решётки в плоскости ab почти равны для всех фаз ВСМ, трансляционная симметрия двойной спирали Si меняется в на-

правления c и различна для разных фаз ВСМ, вследствие чего размер ячейки по оси c в каждой фазе ВСМ кратен длине Mn-подъязычки в c -направлении.

Первые исследования термоэлектрической эффективности ВСМ были проведены в работах [47—52]. Было обнаружено, что они обладают высокой концентрацией носителей тока во всей области температур ($\rho \sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$) и относительно малой их подвижностью ($\mu_p \sim 10 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ при $T=300 \text{ К}$) [53]. В работах [52—56] было показано, что анизотропия термоэдс ВСМ порядка $\alpha_{\parallel}/\alpha_{\perp} \cong 1,7$, где $\alpha_{\parallel}, \alpha_{\perp}$ — соответственно, термоэдс в параллельном и перпендикулярном направлении c -оси и слабо зависит от состава ВСМ. Анизотропия электропроводности $\sigma_{\perp}/\sigma_{\parallel}$ достигает $5 \div 10$, а теплопроводности $\kappa_{\perp}/\kappa_{\parallel} \sim 2$. Неоднородность термоэлектрических свойств ВСМ связывают с особенностью кристаллической структуры, которая обладает большим параметром решетки в направлении [001]. Было показано [57], что эффективность ВСМ можно повысить за счет легирования инактивными и электроактивными примесями. За счет увеличения электропроводности и снижения решеточной составляющей теплопроводности, термоэлектрическая эффективность сплавов ВСМ допированных атомами Mo, W, Cr, Ge, Re увеличивается на 100-300 % [53; 56; 58—62]. Кроме того, при введении легирующих добавок в ВСМ влияние собственной проводимости на температурные зависимости термо-э.д.с., электропроводности и теплопроводности сказывается при более высоких температурах, то есть сдвигается максимум термоэлектрической добротности в область более высоких температур [57]. Как показали исследования [63], проведенные на монокристаллах ВСМ, полученные методом Чохральского, эффективные коэффициенты распределения примесей, вводимых в ВСМ, отличаются от 1 (для железа $K_{\text{эф}} = 0.8 \pm 0.08$, для германия $K_{\text{эф}} = 0.2 \pm 0.02$, для хрома $K_{\text{эф}} = 1.5 \pm 0.15$). Поэтому концентрация примесей в образцах ВСМ, полученных методами направленной кристаллизации, изменялись по сечению и длине образцов, соответственно, изменялись и термоэлектрические свойства. Этот факт еще раз указывает на необходимость проведения детального контроля фазового и химического состава образцов ВСМ, выращенных как с добавлением легирующих примесей, так и без них.

Из-за того, что высшие силициды марганца ведут себя как вырожденные полупроводники p -типа [53; 64], и только фаза Mn_4Si_7 является невырожденным полупроводником, фазы ВСМ обычно используются в термоэлектрических модулях как p -контакт в комбинации с другими материалами n -типа, отличными

от ВСМ, что может уменьшить долговечность устройства из-за разницы между их коэффициентами теплового расширения. Чтобы преодолеть эту проблему, можно было бы использовать фазу *n* типа, сходную с высшими силицидами марганца.

Переход проводимости с *p*- на *n*-тип экспериментально наблюдался при замене атомов Mn атомами Fe. Согласно эмпирическим наблюдениям, переход от *p*-типа к *n*-типу наблюдается вблизи значения числа валентных электронов на атом Mn равного 14.02 [65]. Фаза Mn_4Si_7 является самой богатой кремнием фазой из семейства ВСМ. Его соотношение Si/Mn равно 1,75, что соответствует 14 валентным электронам на один атом Mn — максимум среди известных чистых соединений ВСМ. Имеются сообщения [66], что частичное замещение Mn атомами Cr или Fe вызывает образование новых ВСМ-подобных фаз с отношением Si/*Me* (*Me* - атомы металла) выше 1,75, например $(Mn_{0,8}Cr_{0,2})_{29}Si_{51}$ (Si/*Me* = 1,758) и $(Mn_{0,75}Cr_{0,25})_{17}Si_{30}$ (Si/*Me* = 1,765). Таким образом, можно ожидать, что также может существовать чистый Mn-Si с такой кристаллической структурой. Число валентных электронов для этих соединений достигает 14,02 и 14,06 соответственно, то есть $Mn_{29}Si_{51}$ и $Mn_{17}Si_{30}$ должны демонстрировать проводимость *n*-типа. Исходя из этого, интересным представляется изучение возможности получения новых фаз высших силицидов марганца с соотношением Si/Mn выше 1,75 и изучение их проводящих свойств.

1.4 Тонкоплёночные силициды железа

Наноструктуры на основе силицидов железа имеют широкий спектр возможного промышленного применения в различных областях. Главным образом, интерес к этим функциональным материалам вызван их экологической безопасностью и обилием содержания железа и кремния в земной коре, которые дают нам возможность для построения высокоэффективных электронных устройств. Богатые кремнием силициды железа, $FeSi_2$ показывают огромные перспективы в потенциальных возможностях к применению. Полупроводниковая фаза β - $FeSi_2$ может быть использована в качестве активного материала в фотонных кристаллах [67], для фотоэлектрики [68; 69], термоэлектрики [70], а также для хранения электрических зарядов [71], и в частности, в светоизлучающих дио-

дах (LED) [72]. Наноструктуры металлической фазы α -FeSi₂ также представляют интерес благодаря возможности применения в магнитных запоминающих устройствах и спинтронике [8; 9].

Однако многие возможные возможности применения ограничиваются отсутствием перестраиваемости и контроля полосы пропускания, а также низким качеством монокристаллических тонких пленок. Например, самые высокие значения выходной оптической мощности и внешней квантовой эффективности устройств β -FeSi₂, о которых сообщалось ранее, лежат в диапазоне от 25 мкВт [73] до 420 мкВт [74] и от 0,009 % [73] до 0,12 % [74] соответственно, что в настоящее время уступает таковому у соединений InGaAs [75]. Возможными решениями в таких случаях являются рост наноструктур и зонная инженерия за счет применения деформации решетки наряду с уменьшением числа дефектов атомной структуры [76; 77], но есть лишь несколько сообщений об успешном применении этих подходов для β -FeSi₂ [78–80]. Наиболее вероятной причиной является высокое рассогласование решетки между β -FeSi₂ и кремнием [79; 81].

Проблема несовпадения параметров решетки между растущей фазой и подложкой приобретает большое значение при синтезе наноструктурированных фаз из-за возрастающего влияния поверхностей и интерфейсов. Ситуация еще более усложняется в случае семейства силицидов железа, где следует возможность роста одновременно учитывать разную фаз.

Стабильными при комнатной температуре (в случае объемных образцов) являются полупроводниковый дисилицид железа β -FeSi₂, ϵ -FeSi и Fe₃Si [4]. Первый из них представляет собой прямозонный полупроводник с запрещенной зоной 0,85 эВ, устойчивый при температурах до 920 С. Выше этой температуры β -FeSi₂ превращается в металлический дисилицид α -FeSi₂. Моносилицид ϵ -FeSi является полуметаллом (ширина запрещенной энергетической щели составляет всего 0,05 эВ), а соединение Fe₃Si, наиболее богатое железом по сравнению с другими силицидами, является ферромагнитным металлом [82]. Также образуются ферромагнитные силициды, такие как, Fe₅Si₃ [83] и нестехиометрические железо-кремниевые сплавы Fe_{1-x}Si_x [84], которые имеют большое значение для производства устройств спинтроники из-за их высокого уровня спиновой поляризации.

Соединение Fe₃Si кристаллизуется в кубической решётке типа D0₃ с константой, равной 5,656 Å, а силицид ϵ -FeSi — в кубической решётке типа B20 (a = 4,488 Å). Силицид β -FeSi₂ имеет орторомбическую решётку с константами a

$= 9,876 \text{ \AA}$, $b = 7,799 \text{ \AA}$ и $c = 7,836 \text{ \AA}$, а высокотемпературная фаза $\alpha\text{-FeSi}_2$ — тетрагональную решётку с $a = b = 2,696 \text{ \AA}$ и $c = 5,144 \text{ \AA}$.

Метастабильные фазы включают $\alpha\text{-FeSi}_2$, $\gamma\text{-FeSi}_2$ и твердые растворы FeSi_{1+x} ($0 \leq x \leq 1$) [85]. Дисилицид железа $\gamma\text{-FeSi}_2$, полученный только в наноразмерной форме, имеет гранецентрированную кубическую решетку типа CaF_2 . Согласно [86], силицид $\gamma\text{-FeSi}_2$ может обладать ферромагнитными свойствами. Встречаются сообщения о получении метастабильной фазы, которая распадается на FeSi и Fe_3Si ниже 825 C [87], например Fe_5Si_3 , в виде нанонитей и наногранул, заключенных в кремниевую матрицу. Кроме этого, имеются сведения о появлении эффекта гигантского магнитосопротивления в таких системах [88].

В связи с таким разнообразием свойств силицидов железа особую роль играют и технологии их синтеза. Обычно силициды железа получают в процессе традиционной твердофазной реакции [89; 90] или ионной имплантации чередующихся слоев кремния и железа. В процессе твердофазной реакции (Fe/Si)-пары на первом этапе наиболее вероятно формирование силицида FeSi благодаря наиболее выгодному значению свободной энергии на единицу объема [91]. В работе [91] было показано, что на начальном этапе происходит формирование фазы FeSi в виде аморфных слоев кремния и железа в процессе тонкопленочной диффузии при термическом отжиге. Другие же силициды, такие как Fe_3Si , FeSi_2 и Fe_5Si_3 формируются после образования моносилицида FeSi .

В целом, механизмы формирования и факторы, влияющие на рост силицидов железа привлекают особое внимание. Так, в ряде работ [92–94] показано, что на начальные этапы формирования силицидов влияет множество факторов, таких как ориентация поверхности подложки, шероховатость, температурные условия, количество осажденного материала, скорость осаждения, и что в одном технологическом цикле может формироваться набор силицидов. К примеру, в работе [89] приведены данные о том, что температура 475 C при больших толщинах слоя железа (50-70 монослоев) является достаточной для формирования на поверхности кремния $\text{Si}(100)$ островков полупроводникового дисилицида железа ($\beta\text{-FeSi}_2$). Однако при меньшей толщине слоя железа (5-10 монослоев) на поверхности кремния могут формироваться наноразмерные островки различных дисилицидов железа α -, β - и $\gamma\text{-FeSi}_2$. Также было установлено [95], что при отжиге монокристалла $\text{Si}(100)$, покрытого тонким слоем силицида Fe_3Si , при увеличении температуры последовательно формируются три силицида железа: стабильный моносилицид $\varepsilon\text{-FeSi}$, метастабильный дисилицид $\gamma\text{-FeSi}_2$ и стабиль-

ный дисилицид (β -FeSi₂). Первая из этих фаз, ϵ -FeSi, является доминирующей в диапазоне температур 60-250 С. Фаза γ -FeSi₂, обнаруживаемая при $T = 350$ С, является основной компонентой приповерхностной области образца в температурном интервале 400-500 С. Наконец, фаза (β -FeSi₂) синтезируется при температурах выше 600 С.

Это показывает, что на формирование соединений системы Fe-Si большое влияние оказывает температура образца во время зарождения структуры, что даёт широкие возможности управления синтезам, но требует особо точного контроля за температурой. Также тип и состояние подложки оказывает существенное влияние на рост силицидов, особенно при высоких температурах роста, когда материал подложки может активно вступать в реакцию с образующейся фазой, однако механизмы этих процессов пока изучены не до конца.

1.5 Выводы и формулировка цели и задач работы

Исходя из представленных обзорных сведений, представляется актуальным исследование тонкоплёночных соединений $MeSi_x$, образующихся на поверхности кремния. Особый интерес представляет описание взаимодействия атомов металла с кремнием, механизмы, определяющие кристаллическую решётку силицида и границы раздела фаз, а также взаимосвязь между структурой и свойствами тонких плёнок. Соответственно, целью настоящей работы было выбрано 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 FeSi₂;

4. Разработать эффективный межатомный потенциал Li—Si и провести моделирование диффузии примесных атомов лития через поверхность Si(001).

Глава 2. Методы и модели

2.1 Теория функционала плотности

Взаимодействие атомов в веществе, как в твёрдом теле, так и в отдельно стоящих молекулах, в общем виде можно описать системой «ядра-электроны» со следующим гамильтонианом:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \frac{-\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{\nabla_{\alpha}^2}{M_{\alpha}} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|R_{\beta} - R_{\alpha}|} + \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e}{|r_i - R_{\alpha}|} + \frac{e^2}{2} \sum_{i, j} \frac{1}{|r_j - r_i|} \end{aligned} \quad (2.1)$$

где первые два члена — кинетическая энергия ядер и электронов, соответственно, а следующие — энергия кулоновского взаимодействия между ядрами, взаимодействие между ядрами и электронами, и взаимодействие электронов между собой, соответственно. Здесь α, β — индексы ядер, i, j — электронов; M_{α} и m_e — их массы, Z_{α} и e — их заряды, R_{α} и r_i — их координаты.

К сожалению, получить точное решение волновой функции $\Psi(R_{\alpha}, r_i)$ стационарного уравнения Шрёдингера для такого гамильтониана при числе частиц более двух в общем случае невозможно. Поэтому, в основе теории функционала плотности (Density Functional Theory, DFT) лежит целый ряд приближений, позволяющих упростить рассматриваемую систему.

Первым из приближений является адиабатическое приближение Борна—Оппенгеймера. Оно заключается в том, что в виду сильного различия между массами ядер и электронов, в сравнении с быстроменяющимися волновыми функциями электронов, волновые функции ядер можно считать постоянными. Таким образом, можно разделить $\Psi(R_{\alpha}, r_i)$ на волновые функции ядер $\Psi_{\alpha}(R_{\alpha})$ и электронов $\psi(r_i)$ и записать гамильтониан электронной подсистемы как:

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i v_{ext}(r_i) + \frac{e^2}{2} \sum_{i, j} \frac{1}{|r_j - r_i|} \quad (2.2)$$

$$v_{ext}(r) = \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} e}{|r - R_{\alpha}|}, \quad (2.3)$$

где $v_{ext}(r)$ – потенциал, создаваемый ядрами, по сути являющийся внешним параметром.

Центральным в теории функционала плотности является понятие электронной плотности $n(r)$, изначально использовавшееся в модели Томаса—Ферми. В системе N электронов она равна:

$$n(r) = N \int dr_1 dr_2 \dots dr_N |\Psi(r, r_2, \dots, r_N)|^2 \quad (2.4)$$

Основная цель теории функционала плотности — при описании электронной подсистемы заменить многоэлектронную волновую функцию электронной плотностью. Это ведет к существенному упрощению задачи, поскольку многоэлектронная волновая функция зависит от $3N$ переменных, в то время как плотность — функция лишь трёх пространственных координат. Возможность такого перехода обосновывается теоремами Хоэнберга—Кона.

2.1.1 Теоремы Хоэнберга—Кона

Теоремы Хоэнберга—Кона формулируются следующим образом [96]:

Теорема 1. Для любой системы взаимодействующих электронов, находящихся во внешнем потенциале $v_{ext}(r)$, потенциал $v_{ext}(r)$ определяется однозначно (с точностью до несущественной константы) электронной плотностью основного состояния системы $n(r)$.

Теорема 2. Существует универсальный функционал $E[n]$ электронной плотности, справедливый для любого внешнего потенциала $v_{ext}(r)$. Для некоторого вполне определенного внешнего потенциала $v_{ext}(r)$ экстремум $E[n]$ достигается для электронной плотности основного состояния системы $n(r)$.

Согласно первой теореме Кона—Хоэнберга есть взаимнооднозначное соответствие между внешним потенциалом и плотностью электронов. Таким образом, плотность даёт информацию и о количестве электронов (интеграл по объёму), и о внешнем потенциале, т.е. полностью описывает основное состояние многоэлектронной системы. Вторая теорема позволяет разбить выражение для энергии основного состояния системы на две части:

$$E[n] = F_{\text{HK}}[n] + \int v_{ext}(r)n(r)dr, \quad (2.5)$$

где $F_{\text{HK}}[n] = T[n] + E_{\text{int}}[n]$ — универсальный функционал, зависящий только от распределения плотности, а интеграл описывает взаимодействие плотности с внешним потенциалом.

Работы Хоэнберга и Кона утверждают существование такого функционала, но, тем не менее, не предлагают способа его построения. Метод приближенного вычисления функционалов основного состояния для реальных систем многих электронов был предложен Коном и Шемом [97].

2.1.2 Уравнения Кона—Шэма

Подход Кона—Шэма основывается на предположении, что можно построить вспомогательную систему невзаимодействующих электронов в некотором эффективном потенциале, электронная плотность которой будет в точности совпадать с плотностью основного состояния исходной системы (с взаимодействующими электронами). Этот эффективный потенциал можно найти, если записать функционал энергии $E[n]$ как:

$$E = T + E_{\text{int}} + V_{\text{ext}} = T_0 + V_h + V_{\text{ext}} + \underbrace{(T - T_0 + E_{\text{int}} - V_h)}_{V_{xc}} \quad (2.6)$$

$$V_{\text{ext}}[n] = \int \mathbf{v}_{\text{ext}}(r)n(r)dr \quad (2.7)$$

$$V_h[n] = \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|}drdr', \quad (2.8)$$

где $T_0[n]$ — кинетическая энергия свободных электронов, V_h — энергия кулоновского взаимодействия электронных плотностей, так называемая энергия Хартри. При этом вводится V_{xc} — обменно-корреляционный функционал.

Если $\psi_{i\sigma}(r)$ — одна из одноэлектронных волновых функций вспомогательной системы, то вариация функционала основного состояния $E[n]$ по $\psi_{i\sigma}(r)$ равна нулю. Учитывая нормировку волновых функций $\psi_{i\sigma}$ с помощью множи-

телей Лагранжа $\varepsilon_{i\sigma}$, получается система уравнений:

$$\frac{-1}{2}\nabla^2\psi_{i\sigma}(r) + \{\mathbf{v}_{ext}(r) + \mathbf{v}_h(r) + \mathbf{v}_{xc}(r)\}\psi_{i\sigma}(r) = \varepsilon_{i\sigma}\psi_{i\sigma}(r) \quad (2.9)$$

$$\mathbf{v}_h(r) = \int \frac{n(r')}{|r-r'|}d^3r' \quad (2.10)$$

$$\mathbf{v}_{xc}(r) = \frac{\delta V_{xc}[n]}{\delta n(r)} \quad (2.11)$$

Можно заметить, что уравнение (2.9) имеет вид уравнения Шредингера для одной частицы, движущейся в эффективном потенциале, структура которого видна из выражения, заключенного в фигурные скобки. За моделирование всех многочастичных эффектов исходной системы здесь отвечает единственный член потенциала $-\mathbf{v}_{xc}$, речь о котором пойдёт в следующем параграфе. В таком представлении плотность $n(r)$ вычисляется как сумма вкладов от N самых низких по энергии $\varepsilon_{i\sigma}$ одноэлектронных состояний:

$$n(r) = \sum_i^{i \leq N} \sum_{\sigma} |\psi_{i\sigma}(r)|^2 \quad (2.12)$$

Заданная таким образом электронная плотность во вспомогательной системе находится с помощью итерационной процедуры согласования потенциала и плотности. Полученное решение используется в (2.6) для нахождения энергии основного состояния исходной многоэлектронной системы.

Суммируя вышесказанное, можно привести общую схему нахождения основного состояния электронной системы в методе DFT (рисунок 2.1).

2.1.3 Обменно-корреляционный потенциал

Успех метода функционала плотности связан с тем, что были найдены такие приближения для обменно-корреляционного потенциала, использование которых приводит к хорошему согласию с экспериментом.

Стоит отметить, что изначально выражение (2.11) указывает на нелокальность обменно-корреляционной энергии. Однако для случаев, когда плотность в системе меняется медленно и остаётся достаточно однородной, то вполне справедливым оказывается так называемое приближение локальной плотности

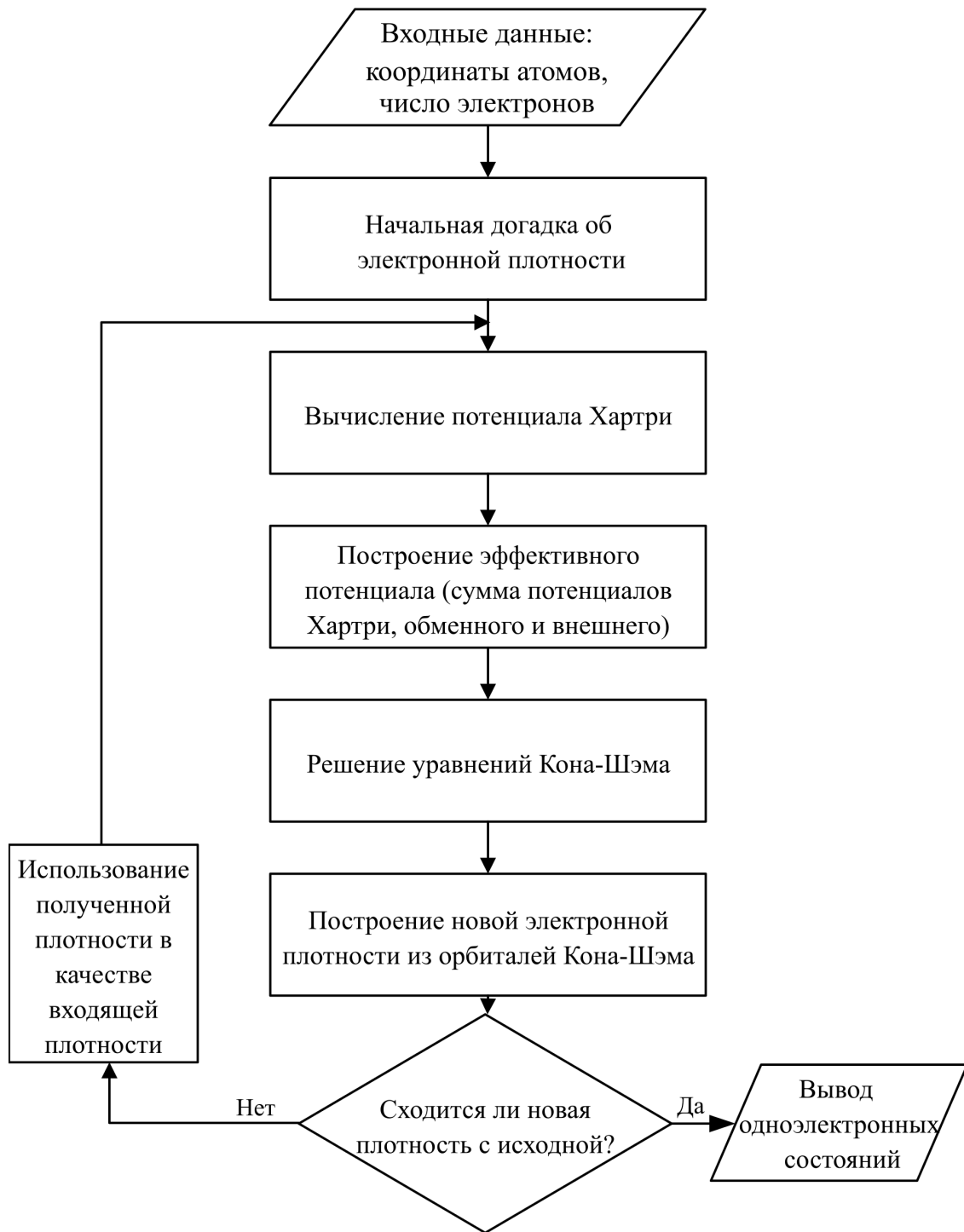


Рисунок 2.1 — Блок-схема алгоритма расчёта электронной структуры с помощью теории функционала плотности.

(Local Density Approximation, LDA). Оно предполагает, во-первых, что $\nu_{xc}(r)$ зависит только от величины плотности в данной точке, и, во-вторых, соответствует величине обменно-корреляционной энергии в однородном электронном

газе заданной плотности.

$$V_{xc}[n] = \int n(r) \epsilon_{xc}^{LDA}(n) dr, \quad (2.13)$$

где ϵ_{xc} — так называемая плотность обменно-корреляционной энергии, которая разделяется на, отдельно, обменный (ϵ_x) и корреляционный (ϵ_c) вклады. Плотность обменной энергии в однородном электронном газе может быть получена аналитически и равна

$$\epsilon_x^{LDA} = -3 \left(\frac{9}{32\pi^3} \right)^{1/3} \frac{1}{r_s(n)}, \quad (2.14)$$

где $r_s = \left(\frac{3}{4\pi n} \right)^{1/3}$ — параметр Вигнера-Зейтца, обозначающий эффективный радиус, приходящийся на один электрон.

Аналитическое выражение для ϵ_c может быть получено только в пределах малой или бесконечно большой корреляции, однако была предложена интерполяционная формула, которая с точностью ± 1 % совпадает с прямыми вычислениями методом квантового Монте-Карло [98; 99].

$$\epsilon_c^{LDA} = \frac{-1,222}{r_s(n)} - 0,066 \ln \left(1 + \frac{11,4}{r_s(n)} \right) \quad (2.15)$$

В рамках приближения LDA хорошо описываются типичные металлы, а также, с достаточно хорошей точностью — системы с высокой электронной плотностью, например соединения переходных металлов.

Однако, в случае, если электронная плотность меняется достаточно резко (например возле поверхности), погрешность LDA существенно возрастает. Для того чтобы улучшить описание подобных случаев, было предложено несколько вариантов обменно-корреляционного функционала, использующих информацию о градиенте плотности. Наиболее используемым потенциалом в рамках обобщенного градиентного приближения (Generalized gradient approximation, GGA) является формулировка, предложенная Пердью, Бёрком и Эрнцерхоффом (Perdew, Burke, Ernzerhof, PBE) [100].

2.2 Межатомные потенциалы

2.2.1 Парные и многоцентровые потенциалы

Большая вычислительная ёмкость методов функционала плотности ограничивает его применение несколькими сотнями атомов. Применение эмпирических межатомных потенциалов позволяют существенно расширить возможности компьютерного моделирования. При этом энергия взаимодействия между атомами вещества находится по упрощённой, и соответственно менее точной, классической схеме. В общем виде её можно записать как:

$$U(r_1, r_2, \dots, r_N) = \sum_i U_1(r_i) + \sum_{i \neq j} U_2(r_i, r_j) + \sum_{i \neq j \neq k} U_3(r_i, r_j, r_k) + \dots, \quad (2.16)$$

где r_i — координаты i -того атома, U_1 — одночастичное слагаемое, определяющее действие внешних полей или граничных условий, U_2 — двухчастичное слагаемое или парный потенциал (парное взаимодействие между атомами, которое не зависит от положения всех остальных атомов), U_3 — трехчастичное слагаемое (появляется, когда парное взаимодействие изменяется из-за наличия третьего атома). Соответственно, потенциалы можно условно разделить на парные, трёхчастичные и многоатомные.

Наиболее простыми потенциалами, описывающими межатомное взаимодействие, являются парные потенциалы. Потенциал Леннарда—Джонса является одним из наиболее употребительных среди парных. Он имеет вид [101]:

$$U(r_i, r_j) = U(|r_i - r_j|) = \left[\left(\frac{\sigma}{|r_i - r_j|} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{|r_i - r_j|} \right)^6 \right] \quad (2.17)$$

Однако парные потенциалы имеют ряд существенных недостатков:

- Во-первых, парные потенциалы не зависят от окружения, то есть атомы в кристаллической решетке и на поверхности или около дефекта ничем друг от друга в смысле взаимодействия с соседями не отличаются.
- Во-вторых, парные потенциалы не учитывают зависимость силы связи от направления, которая ярко выражена в ковалентных кристаллах, а

также в переходных металлах, в которых в связь дают вклад d-электроны. Парные потенциалы работают лучше для металлов, в которых связь осуществляется s- и p-электронами.

- В-третьих, парные потенциалы дают завышенную оценку энергии образования вакансий, примерно равную энергии связи атома в кристалле.
- В-четвертых, парные потенциалы неправильно описывают упругие свойства кристаллов. Для материалов, описываемых парными лишь взаимодействиями, строго выполняется соотношение Коши, которое неверно для большинства кристаллов [102; 103].

Таким образом, использование чисто парных потенциалов недостаточно для описания таких ковалентно-связанных материалов как кремний, который рассматривается в настоящей работе. Для моделирования структуры, свойств и атомных процессов, происходящих в кремнии, ранее было предложено несколько модельных межатомных потенциалов.

2.2.2 Потенциалы для кремния

Одной из первых попыток моделирования кремния и других полупроводников явилось использование потенциала Стиллинджера—Вебера (Stillinger—Weber, SW) [104]. Он основывается на двухчастичном и трехчастичном слагаемых:

$$U = \varepsilon_2 \sum_{i,j} \left[B \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^p - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^q \right] g(r_{ij}) + \varepsilon_3 \sum_{i,j,k} g(r_{ij}) g(r_{ik}) \left(\cos \theta_{jik} + \frac{1}{3} \right)^2, \quad (2.18)$$

где $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ — длина связи, θ_{jik} — угол, сформированный связями i-j и i-k, $g(r)$ — затухающая функция, радиус затухания которой находится между первыми и вторыми ближайшими соседями. Очевидно, для данного потенциала наиболее выгодной является конфигурация, где $\cos \theta_{jik} = 1/3$, т.е. когда углы близки, насколько это возможно, к углам алмазоподобной тетраэдрической структуры.

Этот потенциал дает достаточно реалистичное описание кристаллического кремния. Однако присущее ему стремление привести структуру к тетраэдрической конфигурации создает проблемы в других ситуациях: он не может правильно

но предсказать энергии нететрагональных структур, обнаруживаемых под давлением, или в случае вакансий; координационное число жидкости очень мало; поверхностные структуры некорректны. Иными словами, возникают проблемы с «переносимостью»: применимостью потенциала при условиях, отличных от тех, для которых он был сконструирован.

Тем не менее, многочастичные потенциалы, основанные на данной концепции (использующие в качестве переменных только геометрические величины, такие как расстояния и углы) широко используются при моделировании органических систем.

В более широком спектре ситуаций работают многочастичные потенциалы Терсоффа [105]. Эти потенциалы основываются на концепции порядка связей: сила связи между двумя атомами не постоянна, а зависит от локального окружения. Такие потенциалы используются для описания свойств ковалентной связи в системах содержащих углерод, кремний, германий и другие соединения, а также их сплавы. Данные потенциалы имеют вид:

$$U = \sum_{i,j} g(r_{i,j}) [f_R(r_{i,j}) - b_{i,j} f_A(r_{i,j})] \quad (2.19)$$

$$b_{i,j} = (1 + \beta^n \zeta_{ij}^n)^{-\frac{1}{2n}} \quad (2.20)$$

$$\zeta_{ij} = \sum_{k \neq i,j} g(r_{ik}) \gamma(\theta_{ijk}) \exp(\lambda^m (r_{ij} - r_{ik})^m) \quad (2.21)$$

$$\gamma(\theta_{ijk}) = \alpha \left(1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{d^2 + (\cos \theta_{ijk} - \cos \theta_0)} \right), \quad (2.22)$$

где $f_R(r)$ и $f_A(r)$ — функций отталкивания и притяжения соответственно (являются простыми экспонентами). Многочастичная часть здесь заключена в множителе порядка связи b_{ij} , которая зависит не только от числа и длин связей, но и от угла между ними (от отклонения угла от равновесного θ_0).

Применительно к моделированию кремния, было показано, что потенциал Терсоффа описывает объём и поверхность кристалла при различных давлениях лучше, чем Стиллинджер-Веббер, однако он даёт ошибки в описании жидкого и аморфного кремния. Свойства жидкого и аморфного кремния лучше описываются моделью межатомного потенциала с зависимостью от окружения (Environment-Dependent Interatomic Potential, EDIP) [106]. По виду он схож с потенциалом Стиллинджера-Веббера, но и в парный, и в трёхчастичный член включена зависимость от координационного числа $Z_i = \sum_{j \neq i} f(r_{ij})$, где $f(r)$

— плавно (экспоненциально) спадающая от 1 до 0 функция. При этом наиболее выгодный угол между связями также зависит от координационного числа Z .

Однако, в [107] было показано, что потенциалы Стиллинджера-Веббера и Терсоффа, будучи подогнанными под макроскопические свойства кремния, не способны описать энергию и силы в неидеальных структурах, например, в кластерах из малого числа атомов.

2.2.3 Модели погружённого атома и потенциала с угловой зависимостью

В 1983 году был предложен эмпирический потенциал, призванный учесть многочастичный вклад во взаимодействие атомов в соединениях с металлической связью. В качестве предпосылок, в этой модели использовалась теория функционала электронной плотности, но в предельно упрощённой форме: вклад в энергию произвольно расположенных ядер от взаимодействия с электронами может быть записан как однозначный функционал полной электронной плотности (функционал погружения). При этом полная электронная плотность в металле представляется линейной суперпозицией вкладов отдельных атомов, причем электронная плотность, создаваемая одним атомом, сферически симметрична. Таким образом, полная энергия системы состоит из двух слагаемых — энергии парного взаимодействия (преимущественно отталкивания) атомов и энергии взаимодействия каждого атома с электронной плотностью, создаваемой другими атомами:

$$U = \sum_i F_\alpha \left(\sum_{j \neq i} \rho_\beta(r_{ij}) \right) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \varphi_{\alpha\beta}(r_{ij}), \quad (2.23)$$

где $\varphi_{ij}(r)$ — парный потенциал, $F(\rho)$ — энергия “погружения” i -го атома, ρ_i — суммарная электронная плотность для i -го атома, создаваемая сферически симметричными функциями одноэлектронной плотности других атомов.

Этот подход получил название метода «погруженного атома» (Embedded Atom Model, EAM) [102; 108]. Изначально, данный метод применялся к типичным металлам с гранецентрированной кубической кристаллической решёткой, однако, как оказалось, данная модель способна описывать и более сложные

случаи. Одним из вариантов развития данной модели для описания систем с ковалентным характером связей, является модель потенциала с угловой зависимостью (Angular Dependent Potential, ADP), предложенная Мишиным [109]:

$$U = \sum_i E_i = \sum_i \left\{ F_\alpha \left(\sum_{j \neq i} \rho_\beta(r_{ij}) \right) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \varphi_{\alpha\beta}(r_{ij}) + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \sum_s (\mu_i^s)^2 + \left(\frac{1}{2} \sum_{s,t} (\lambda_i^{st})^2 - \frac{1}{6} \nu_i^2 \right) \right\} \quad (2.24)$$

$$\mu_i^s = \sum_{j \neq i} u_{\alpha\beta}(r_{ij}) r_{ij}^{\vec{s}} \quad (2.25)$$

$$\lambda_i^{st} = \sum_{j \neq i} w_{\alpha\beta}(r_{ij}) r_{ij}^{\vec{s}} r_{ij}^{\vec{t}} \quad (2.26)$$

$$\nu_i = \sum_s \lambda_i^{ss}, \quad (2.27)$$

где α и β — виды атомов в многокомпонентной системе, s и t — x,y,z-компоненты векторов или тензоров. Здесь, так называемый дипольный момент μ_i и квадрупольный момент λ_i отклонения от кубической симметрии, вносят положительный вклад для атомов, локальное окружение которых далеко от равновесного. Нетрудно показать, что сумма квадратов компонент дипольного и квадрупольного момента дают вклад в энергию, напоминающий сумму косинусов и квадратов косинусов углов между связями. Это приводит к возникновению неявной угловой зависимости потенциала.

Глава 3. Влияние вакансий на электронные свойства Mn_4Si_7 и $\text{Mn}_{17}\text{Si}_{30}$

Весьма актуальным направлением исследований в области альтернативной энергетики является поиск новых высокоэффективных термоэлектрических материалов и, в частности, высших силицидов марганца. В группе сверхвысоковакуумных технологий лаборатории Физики Магнитных Явлений (Институт физики им. Л.В. Киренского, ИФ СО РАН) методом реактивной эпитаксии были выращены образцы тонких плёнок высших силицидов марганца с целью изучения режим осаждения реактантов на фазовый состав. В полученных образцах, помимо известной фазы Mn_4Si_7 , была обнаружена новая фаза $\text{Mn}_{17}\text{Si}_{30}$, обладающая более высокой дырочной проводимостью, чем Mn_4Si_7 , что является важным с точки зрения термоэлектрических свойств. Для уточнения структуры и определения электронных свойств были проведены DFT-расчёты новой фазы $\text{Mn}_{17}\text{Si}_{30}$, в том числе с точечными дефектами, что позволило объяснить наблюдающиеся транспортные свойства.

3.1 Структурная характеристика фазы $\text{Mn}_{17}\text{Si}_{30}$

Спектры порошковой рентгеновской дифракции (PXRD) для образцов показаны на рисунке 3.1 и сравнены с моделируемыми для разных фаз силицида марганца. Наиболее структурно-чувствительными пиками для фаз Новотного, типа «труба-лестница» Mn_mSi_n соответствуют расстояниям между плоскостями с индексами Миллера $(1\ 2\ n-m)$ и $(1\ 1\ m)$, положение которых постепенно смещается в сторону уменьшения интервала (или повышения угла отражения θ) с увеличением соотношения Si/Mn. Соответствующие положения пиков для образца 1 хорошо соответствовали фазе Mn_4Si_7 с известной кристаллической структурой. Его тетрагональные (P-4c2) параметры решетки были успешно уточнены методом DDM до значений $a = b = 5,519(1)$ и $c = 17,466(3)$ Å. В образце PXRD образца 2 структурно-чувствительные пиковые позиции заметно смещались к более высоким значениям θ , указывая на более высокое отношение Si/Mn. Среди известных, структурно охарактеризованных фаз Mn_mSi_n

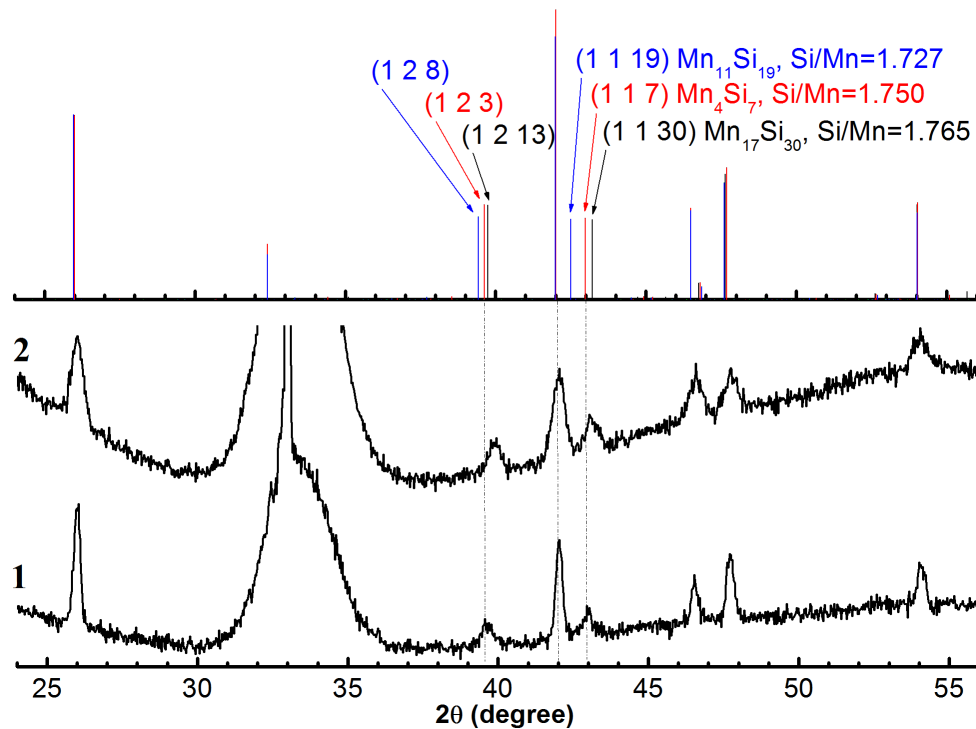


Рисунок 3.1 — PXRD-дифрактограмма образцов 1 и 2 тонких плёнок силицида марганца [13].

имеет наибольшее отношение $\text{Si}/\text{Mn} = 1,75$ имеет Mn_4Si_7 . Однако в системе $(\text{Mn}, \text{Cr})_m\text{Si}_n$ была описана фаза $(\text{Mn}_{0,75}\text{Cr}_{0,25})_{17}\text{Si}_{30}$ с большим отношением $\text{Si}/\text{металл}$ равным 1,765. Предполагаемые координаты атомов Mn и Si в тетрагональной (I-42d) кристаллической решетке были рассчитаны геометрически из структуры этой фазы, а затем проведён расчёт оптимизации структуры в DFT, чтобы проверить применимость этого типа структуры к описанию фазы Mn_mSi_n в образце 2. Полное уточнение структуры DDM с использованием оптимизированных атомных координат DFT для образца 2 привело к хорошему соглашению между наблюдаемыми и рассчитанными образцами PXRD (рисунок 3.1). Результирующая структура имеет тетрагональную (I-42d) симметрию и параметры решетки $a = b = 5,518(2)$ и $c = 74,31(3)$ Å.

В рамках DFT, элементарные ячейки Mn_4Si_7 и $\text{Mn}_{17}\text{Si}_{30}$ были полностью оптимизированы без каких-либо ограничений на постоянные решетки (см. рисунок 3.2).

Во время расчетов электронной структуры DFT $\text{Mn}_{17}\text{Si}_{30}$ было обнаружено, что упорядочение магнитного момента на атомах Mn очень неустойчиво и подвержено флуктуациям, в зависимости от внутренних параметров алгоритмов минимизации электронных степеней свободы. Как правило, направления

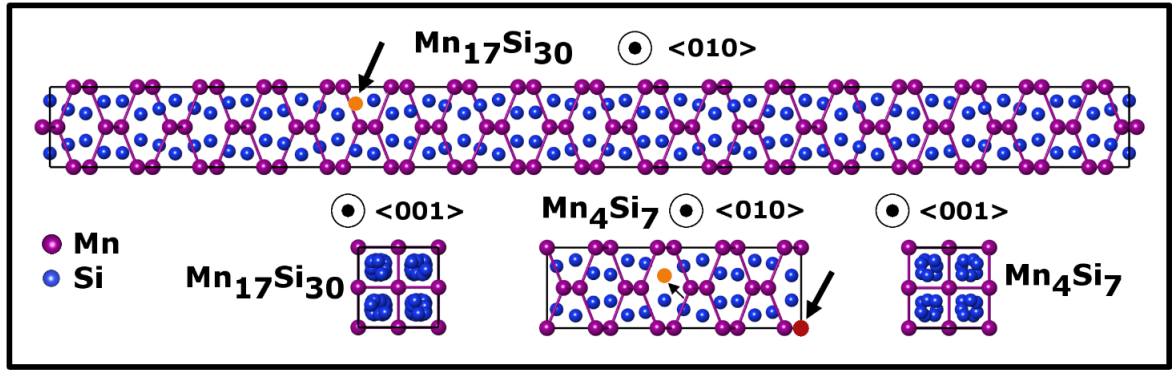


Рисунок 3.2 — Кристаллическая структура фаз Mn_4Si_7 и $\text{Mn}_{17}\text{Si}_{30}$

магнитных моментов были одинаковыми в пределах ab атомных плоскостей, но не показывали четкого упорядочения вдоль оси c . Как правило, около 20 из 68 Mn атомов в элементарной ячейке имели магнитные моменты 0,1-0,3 μ_B на атом, а остальные не имели магнитного момента. Последующие неспинполяризованные расчеты показали, что разность энергий между таким магнитным состоянием и полностью немагнитным составляет всего 53 мэВ на элементарную ячейку (188 атомов), что ниже ожидаемого уровня точности DFT-расчётов в 1 мэВ/атом. Соответственно, вопрос о наличии магнитного упорядочения был поставлен под сомнение и влияние внедрённых дефектов на магнитное упорядочение не исследовалось. Для определённости, все результаты, касающиеся фазы $\text{Mn}_{17}\text{Si}_{30}$, представлены для случая с АФМ-упорядочения вдоль оси c . Mn_4Si_7 не обнаружил магнитного поведения, но вакансии в его структуре обладают неспаренными электронами со свободным магнитным моментом.

Оптимизированные параметры решетки для Mn_4Si_7 ($a = b = 5.498$ и $c = 17.350$ Å) и $\text{Mn}_{17}\text{Si}_{30}$ ($a = b = 5.505$ и $c = 73.840$ Å) хорошо согласуются с известными монокристаллическими экспериментами. Отклонения теоретически рассчитанных параметров элементарной ячейки Mn_4Si_7 от экспериментальных составляют 0,77 и 0,83 % для $a = b$ и c соответственно. Параметры решетки для известного $(\text{Mn}_{0,75}\text{Cr}_{0,25})_{17}\text{Si}_{30}$ соединения отличаются от определённых для $\text{Mn}_{17}\text{Si}_{30}$ на 0,81 и 0,99 % для $a = b$ и c соответственно.

3.2 Зонная структура Mn_4Si_7 и $\text{Mn}_{17}\text{Si}_{30}$

Далее, для изучения электронных свойств новой фазы, была рассчитана её зонная структура, представленная на рисунке 3.3.

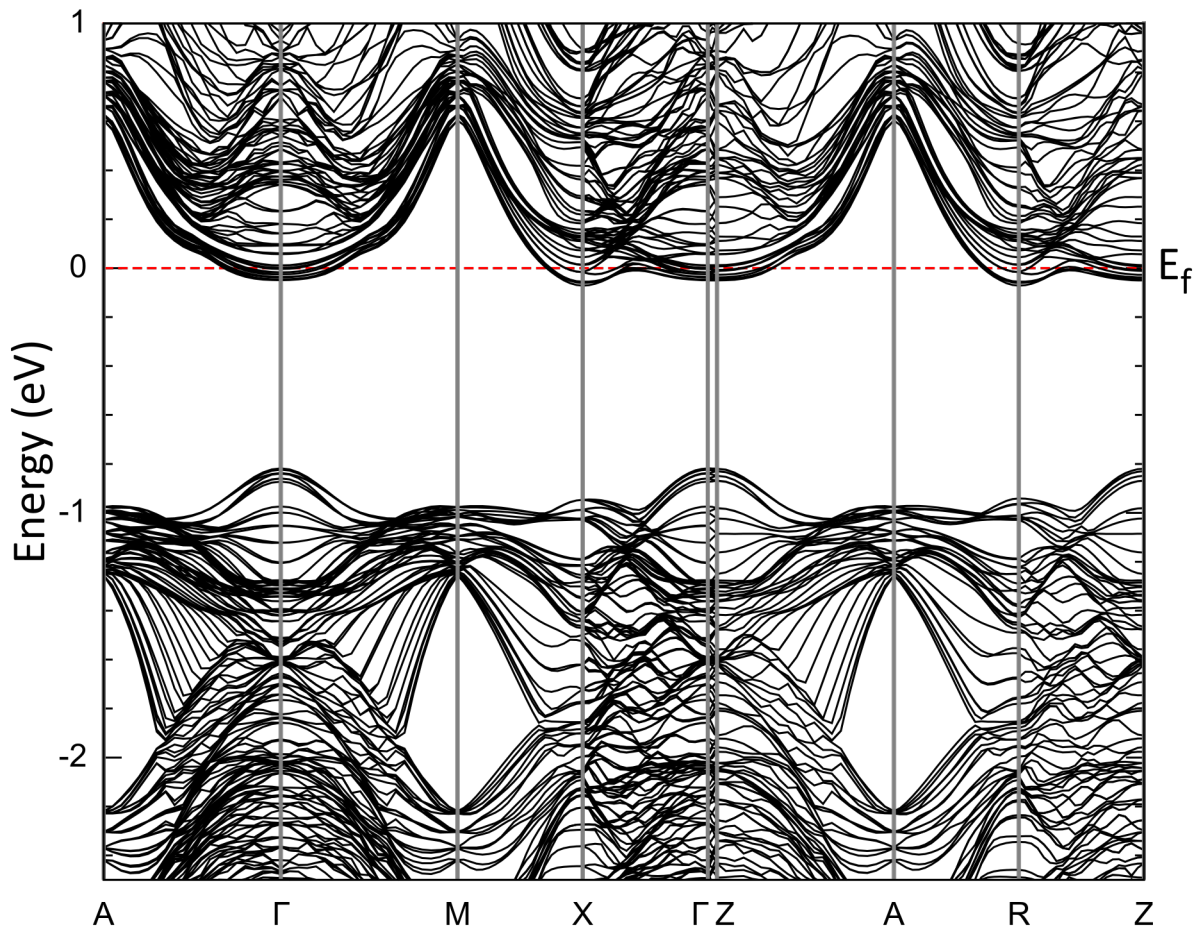


Рисунок 3.3 — Зонная структура новой фазы $\text{Mn}_{17}\text{Si}_{30}$

Расчёты электронных свойств идеальной структуры Mn_4Si_7 хорошо соответствует результатам, полученным ранее в [64; 110]. Согласно нашим расчетам, Mn_4Si_7 демонстрирует непрямой переход от Γ до Z с энергией 0,77 эВ. Энергия прямого перехода очень близка и изменяется в диапазоне от 0,78 до 0,79 эВ между двумя почти плоскими участками зон вдоль линии Γ —Z.

Зонная структура $\text{Mn}_{17}\text{Si}_{30}$ (рисунок 3.3) указывает на непрямой переход 0,75 эВ, но в отличие от Γ —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 плоским сегментом полосы вдоль направления Γ до Z. По сравнению с зонной структурой других высших силицидов марганца, представленных ранее [64; 110], 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 Mn_4Si_7 является невырожденным полупроводником с полностью заполненной валентной зоной и пустой зоной проводимости при нулевой температуре. Напротив, соединение $\text{Mn}_{17}\text{Si}_{30}$ представляет собой вырожденный полупроводник с заметной концентрацией электронов в качестве носителей заряда. Это следует за тенденцией, наблюдаемой в других ВСМ, где уровень Ферми лежит ниже потолка валентной зоны, если $\text{Si}/\text{Mn} < 1,75$ и лежит в щели, если $\text{Si}/\text{Mn} = 1,75$.

Однако предсказанный знак носителей отличается от экспериментально определённого с помощью измерений эффекта Холла. Более того, в то время как величина запрещенной зоны соединений Mn_4Si_7 и $\text{Mn}_{17}\text{Si}_{30}$ очень похожа на другие фазы ВСМ, исследованные DFT, экспериментальные результаты по запрещенной зоне дают нам значения, лежащие в диапазоне от 0,40 до 0,96 эВ как для непрямых, так и для прямых переходов [64; 110–113]. Различные структурные дефекты могут вызывать такой широкий диапазон значений запрещенной зоны, наблюдаемый в соединениях ВСМ. Migas et al. [64] ранее показали, что добавление дефектов упаковки, общих для структур TiSi_2 (единичные ячейки вращаются на 90° вокруг оси c относительно друг друга) приводит к уменьшению запрещенной зоны до 0,31 эВ наряду с ожидаемым вырожденным полупроводниковым характером. Можно ожидать, что другие дефекты кристаллической структуры, такие как вакансии кремния и марганца, также могут изменять зонную структуру ВСМ.

Как было показано в работах Мигаса [64] и Carra et al. [110], что нестехиометрия, вызванная внутренними дефектами, отсутствие атома кремния или наличие дополнительного атома кремния, может привести к превращению вырожденного полупроводника в невырожденный и наоборот. Так, $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ и другие вырожденные полупроводники р-типа из семейства ВСМ становятся невырожденными при добавлении дополнительного атома кремния на элементарную ячейку. В результате стехиометрия $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ становится равной отношению $\text{Si}/\text{Mn} = 1,75$, как в фазе Mn_4Si_7 . Поэтому можно сделать вывод, что вырождение исчезает при этом значении. В свою очередь, вакансии кремния смещают уровень ферми в Mn_4Si_7 внутрь валентной зоны.

3.3 Влияние вакансий на электронные свойства Mn_4Si_7 и $\text{Mn}_{17}\text{Si}_{30}$

Далее было исследовано, как введение вакансий Mn и Si влияет на электронные свойства этих фаз ВСМ. В DFT расчетах с плосковолновым внутренними дефекты с низкой концентрацией обычно моделируются в расширенной суперячейке. Однако в нашем случае такой подход практически не применим в связи с большим размером ячейки $\text{Mn}_{17}\text{Si}_{30}$ и даже расчёт элементарной ячейки связан со значительными вычислительными сложностями. По этой причине нам пришлось использовать модель с одной вакансией на ячейку для получения качественных результатов. При этом расстояния между соседними вакансиями в направлении c были 74 \AA , но между соседними вакансиями в плоскости расстояние составляет всего $5,52 \text{ \AA}$, что не исключает взаимодействие соответствующих электронных состояний и размытие дефектного уровня вплоть до образования дефектной зоны. Данный артефакт может повлиять на вывод о влиянии дефектов на электронные свойства силицида, поэтому перед непосредственными расчётами для $\text{Mn}_{17}\text{Si}_{30}$ было изучено влияние этого артефакта на примере фазы Mn_4Si_7 .

Для Mn_4Si_7 можно рассчитать одну вакансию на суперячейку $2 \times 2 \times 1$, и сравнить результаты с расчётом в элементарной ячейке. На рисунках 3.4 и 3.5 представлены плотности состояний ячеек $1 \times 1 \times 1$ и $2 \times 2 \times 1$ с вакансиями по марганцу и по кремнию в сравнении с исходной ячейкой. Во всех дальнейших расчётах, после создания вакансии кремния или марганца в идеальной структуре, атомные позиции в расчётной ячейке были релаксированы без оптимизации параметров решетки. Остальные параметры расчёта (размер базиса, плотность сэмплирования k -пространства) были выбраны такими же как и для идеальной структуры для более корректного и точного сравнения DOS этих систем.

Плотности состояний рассчитанных ячеек с вакансией по кремнию показывают превращение Mn_4Si_7 в вырожденный полупроводник. Наблюдается возникновение пустых состояний над верхней частью валентной зоны и ниже зоны проводимости, которые вызывают снижение уровня Ферми. При этом ширина запрещенной зоны почти не меняет своё значения. Следует предположить, что при конечных температурах электроны будут перенесены в пустые дефектные состояния внутри запрещенной зоны из валентной зоны, оставляя там дырки. Это хорошо согласуется с предыдущими теоретическими исследованиями влия-

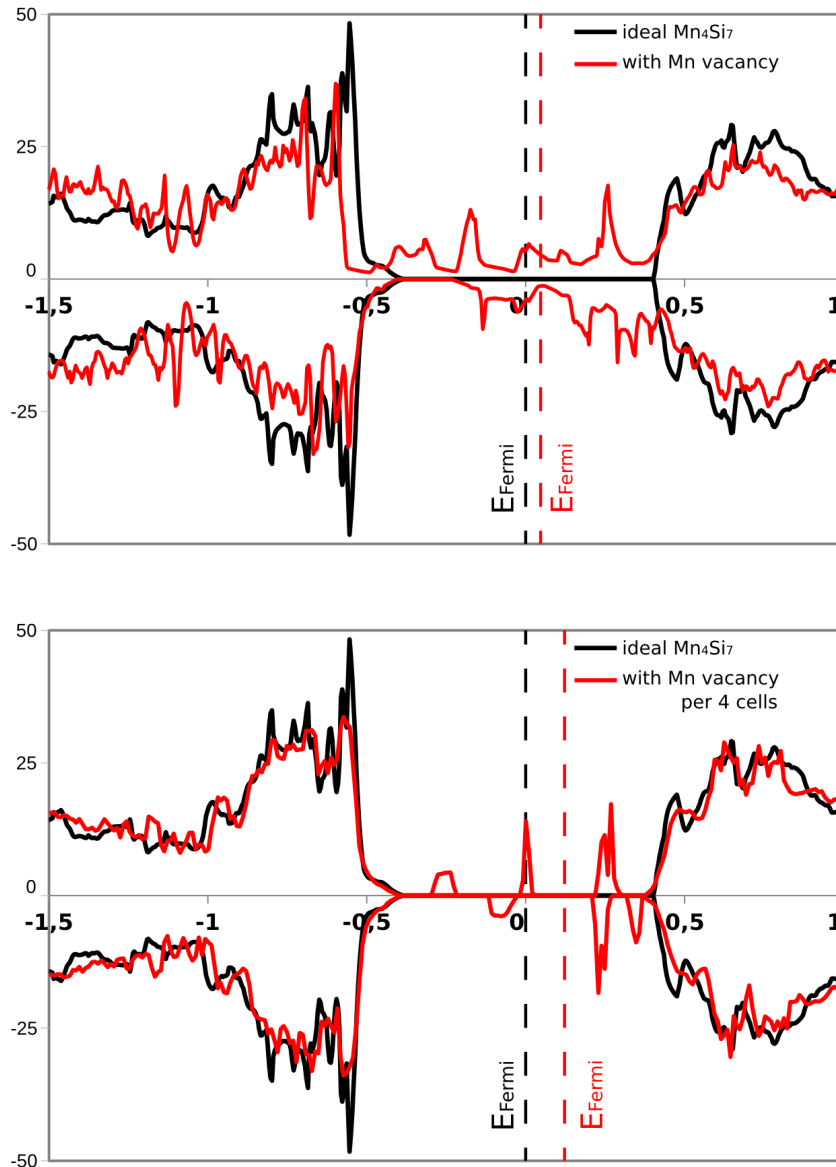


Рисунок 3.4 — Плотность состояний Mn_4Si_7 с одной вакансией по марганцу на элементарную ячейку (верхний график) и на суперячейку $2 \times 2 \times 1$ (нижний график). Чёрный график – плотность состояний идеальной структуры. Уровень ферми для идеальной структуры находится в 0, положение уровня ферми в дефектной структуре указано вертикальной пунктирной линией

ния вакансий кремния на электронные свойства соединения Mn_4Si_7 [64]. Таким образом, возникновение кремниевых вакансий приводит к р-типу допирования.

Эффект от вакансий по марганцу менее однозначный: внутри запрещённой зоны появляются как заполненные, так и незаселённые дефектных уровни, что в целом приводит к компенсации р и n-допирования, а положение уровня Ферми практически не меняется.

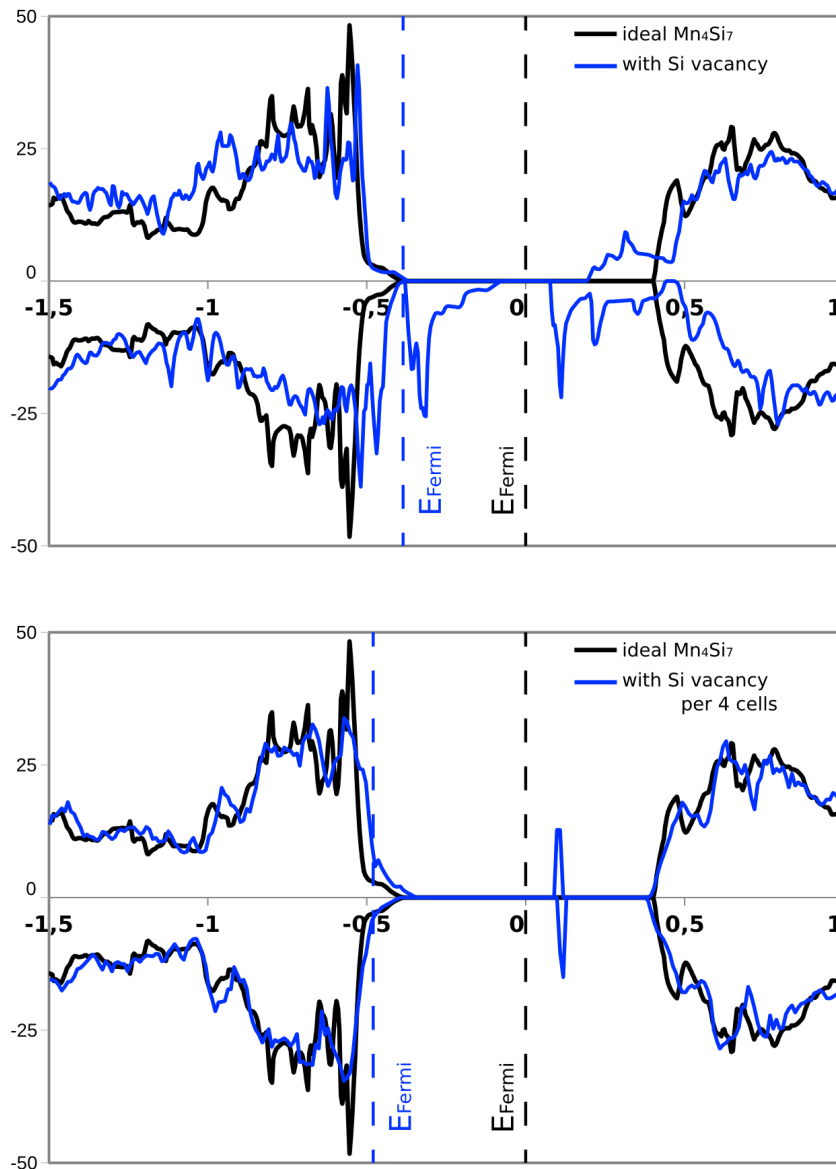


Рисунок 3.5 — Плотность состояний Mn_4Si_7 с одной вакансией по кремнию на элементарную ячейку (верхний график) и на суперячейку $2 \times 2 \times 1$ (нижний график). Чёрный график – плотность состояний идеальной структуры. Уровень ферми для идеальной структуры находится в 0, положение уровня ферми в дефектной структуре указано вертикальной пунктирной линией

В ячейке Mn_4Si_7 также были рассчитаны разные варианты положения вакансии, однако влияние разных позиций кремниевой вакансии на электронную структуру оказалось незначительным. Для разных позиций вакансии марганца разница также незначительна.

Различие в эффекте, который оказывают вакансии по марганцу и по кремнию на положение уровня Ферми, может быть объяснено следующим образом. Ближайшими соседями для атомов кремния являются атомы марганца, и на-

оборот. При удалении атома марганца, висячие связи образуются на соседних атомах Si, и при этом энергия соответствующих состояний выше, чем для висячих связей на атоме металла. В результате, эти частично заполненные дефектные уровни оказываются выше потолка валентной зоны. В случае вакансии по кремнию, неспаренные электроны на висящих связях атомов марганца (если на марганце вообще остаются висящие связи) по энергии расположены ниже максимума валентной зоны, а в запрещённую зону попадают только незаполненные состояния.

Сравнивая графики DOS для дефектных элементарной ячейки и суперячейки $2 \times 2 \times 1$, можно заметить, что несмотря на большое размытие пиков плотностей дефектных состояний в элементарной ячейке, их положение соответствует рассчитанному в суперячейке. Таким образом, можно сделать вывод о том, что взаимодействие дефектных состояний в плоскости ab при расчёте в элементарной ячейке не влияет на качественный результат, и можно изучать влияние вакансий по Si и Mn на положение уровня Ферми используя такие расчёты. Исходя из этого, была рассчитана электронная структура элементарной ячейки $Mn_{17}Si_{30}$ с одной вакансией по марганцу (рисунок 3.6) и одной вакансией по кремнию (рисунок 3.7).

Для дефектной ячейки $Mn_{17}Si_{30}$ с вакансией по марганцу видно, что появляется дополнительная плотность состояний внутри запрещённой щели, причём данные состояния оказываются заполненными. Хотя в результате уровень Ферми и выходит за границу зоны проводимости, это смещение значительно меньше, чем для вакансии по Si. Кроме того, в случае увеличения концентрации вакансий, появление заполненных дефектных состояний внутри запрещённой зоны не позволит уровню Ферми опуститься ближе к валентной зоне, а значит концентрация дырок будет оставаться малой.

Исходя из плотности состояний в дефектной ячейке $Mn_{17}Si_{30}$ с вакансией по кремнию 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.

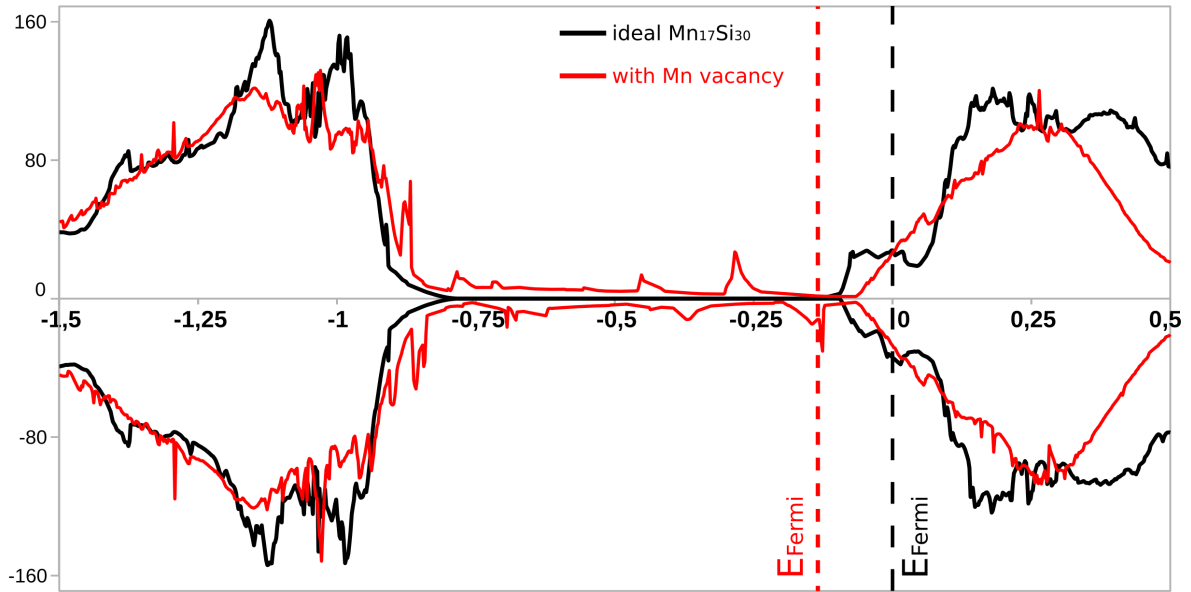


Рисунок 3.6 — DOS для $\text{Mn}_{17}\text{Si}_{30}$ с одной вакансией по Mn на элементарную ячейку (красная линия) по сравнению с DOS идеальной структуры (чёрный график). Уровень Ферми для идеальной структуры находится в 0, положение уровня ферми в дефектной структуре указано вертикальной пунктирной линией

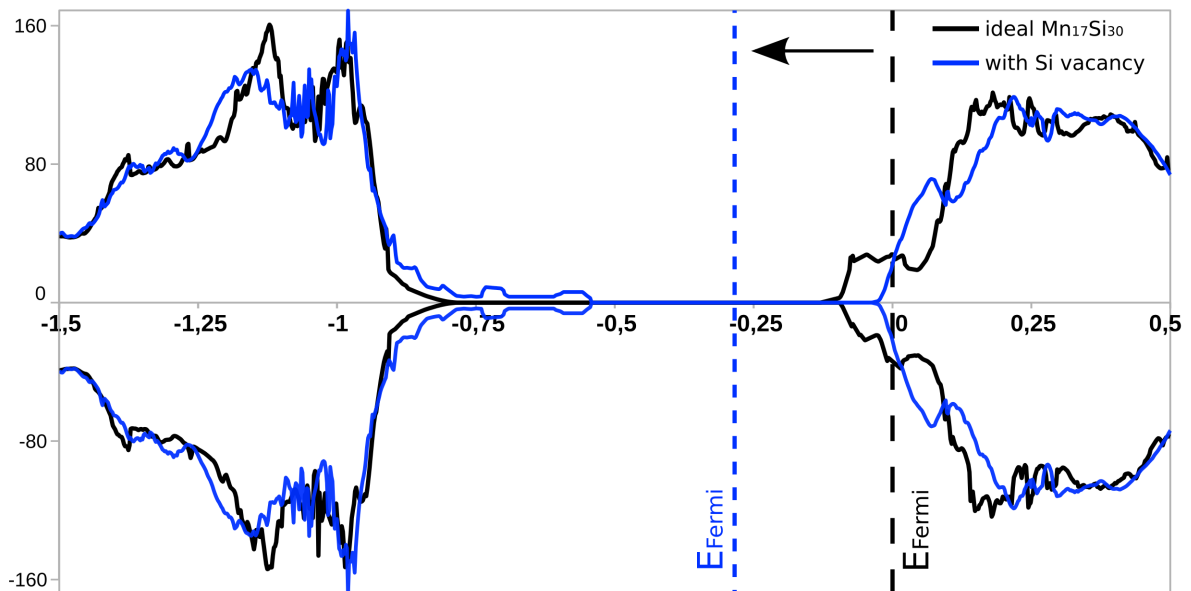


Рисунок 3.7 — DOS для $\text{Mn}_{17}\text{Si}_{30}$ с одной вакансией по Si на элементарную ячейку (синяя линия) по сравнению с DOS идеальной структуры (чёрный график). Уровень Ферми для идеальной структуры находится в 0, положение уровня ферми в дефектной структуре указано вертикальной пунктирной линией

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 (см. рисунок 3.8). В

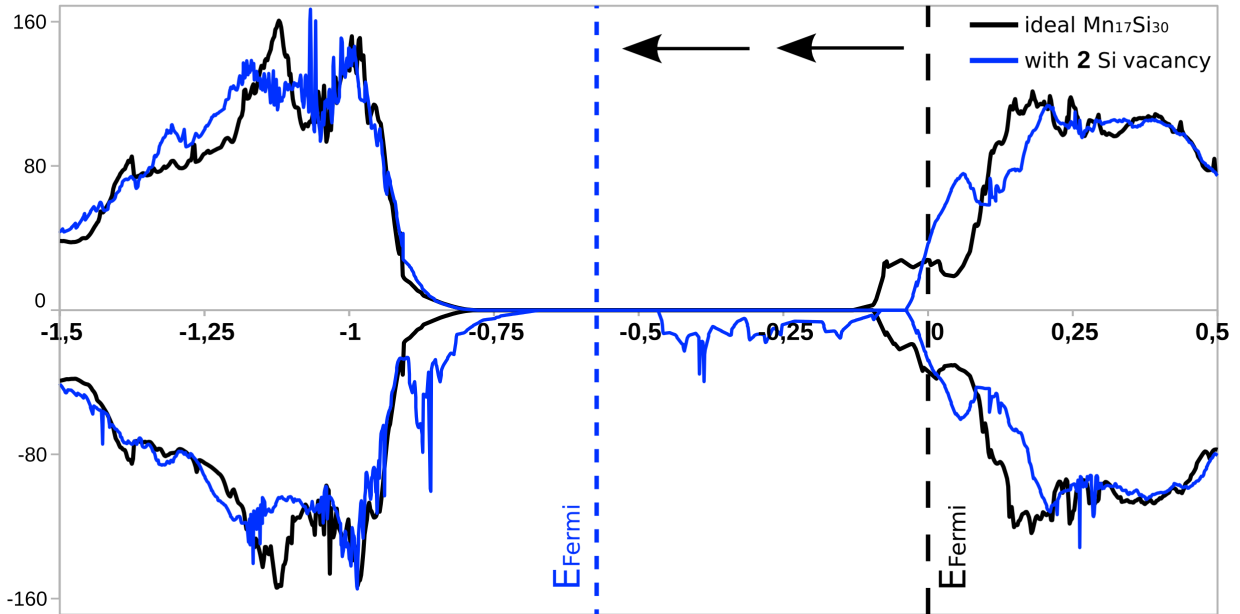


Рисунок 3.8 — DOS для $\text{Mn}_{17}\text{Si}_{30}$ с двумя вакансиями по Si на элементарную ячейку (синяя линия) по сравнению с DOS идеальной структуры (чёрный график). Уровень Ферми для идеальной структуры находится в 0, положение уровня ферми в дефектной структуре указано вертикальной пунктирной линией

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.

Соответственно, р-допирование $\text{Mn}_{17}\text{Si}_{30}$, наблюдаемое в эксперименте, можно объяснить вакансиями Si в структуре. Дальнейшее совершенствование технологии синтеза менее дефектных плёнок $\text{Mn}_{17}\text{Si}_{30}$ представляется актуальным с точки зрения поиска новых соединений с n-типом проводимости и создания термоэлектрических ячеек основанных только на фазах силицида марганца.

3.4 Выводы по главе

В рамках теории функционала плотности (DFT) доказана стабильность структуры новой фазы высшего силицида марганца $\text{Mn}_{17}\text{Si}_{30}$, впервые обнаруженной в тонких плёнках, получаемых твердофазным синтезом. Рассчитана зонная структура новой фазы и обнаружено, что бездефектная фаза $\text{Mn}_{17}\text{Si}_{30}$ должна иметь n-тип проводимости. Расчёты ячеек $\text{Mn}_{17}\text{Si}_{30}$ 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.

Глава 4. Поверхностные и интерфейсные явления в формировании дисилицидов железа на поверхности кремния

Полупроводниковая фаза дисилицида железа β -FeSi₂ и наноструктуры на её основе могут быть использованы в качестве активного материала в фотонных кристаллах [67], для фотовольтаики [68], термоэлектрики [70] и, особенно, в светоизлучающих диодах для передачи данных по оптическому волокну [72]. Однако синтез высококачественных эпитаксиальных тонких плёнок или наноструктур β - и α -FeSi₂ сталкивается со многими проблемами, в том числе неоднородностью состава, зернистостью и большой плотностью дефектов в области интерфейса с подложкой [12].

В данной главе исследуются факторы, влияющие на фазовый состав, ориентацию и огранку наноструктур дисилицидов железа, растущих на кремниевых подложках. Для этого сначала используется оригинальный кристаллогеометрический подход для прогнозирования ориентационных соотношений между подложками различного типа и эпитаксиальной тонкой плёнкой. Далее рассматривается влияние температуры синтеза посредством теплового расширения на величину несоответствия решёток и напряжения на интерфейсе плёнка//подложка. После этого изучается взаимосвязь изменения огранки кристаллитов α -FeSi₂ со сменой кристаллографической ориентации плёнки при повышении температуры.

4.1 Ориентационные соотношения между решётками α -, β -, γ -FeSi₂ и Si

4.1.1 Методология предсказания ориентационных соотношений

Прогнозирование возможных когерентных, обладающих регулярной атомной структурой, интерфейсов между двумя фазами имеет большое значение в связи с стабильностью их электронных и транспортных свойств, с одной стороны, и совместимости этих фаз как подложки и пленки для эпитаксиального

роста, с другой стороны. Возможность синтеза высококачественных тонких плёнок представляет особый интерес для зонной инженерии, основывающейся на напряжении решетки плёнки, и для большинства применений в спинтронике и оптоэлектронике. Ярким примером такого случая является вопрос эпитаксиального роста β -FeSi₂ на кремниевых подложках, поэтому в данной работе проводится поиск возможных интерфейсов между различными фазами FeSi₂ и Si.

Для нахождения списка возможных границ раздела предлагается использование методов в рамках чисто геометрического подхода, которые имеют достаточно низкую вычислительную стоимость для перебора многочисленных вариантов и, тем не менее, 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) [114], чтобы найти возможные ориентационные соотношения между фазами, и максимизацию доли близко-совпадающих узлов (Near-coincidence sites, NCS) [115], 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. Кроме этого, построение решёток близко-совпадающих узлов в области интерфейса позволяет получить простую атомистическую модель для структуры интерфейса, которая может использоваться в качестве входных данных для более совершенных методов прогнозирования атомной структуры, например, методом Монте-Карло, эволюционными или другими эвристическими алгоритмами [116; 117] или непосредственно в молекулярной динамике или квантово-химических расчётах.

Предложенный метод дает алгоритм для построения возможных интерфейсных структур, основываясь только на равновесных кристаллических структурах двух фаз. Общая схема подхода проиллюстрирована на рисунке 4.1 и заключается в следующем:

1. Найти пары плотно упакованных рядов с небольшим несоответствие длин векторов;
2. Найти ориентационные соотношения и интерфейсные плоскости (относительная ориентация);

3. Растянуть одну фазу относительно другой и привести в соответствие длины векторов в плоскости интерфейса;
4. Найти наибольшую плотность NCS (относительное положение);
5. Разрешить атомную структуру интерфейса.

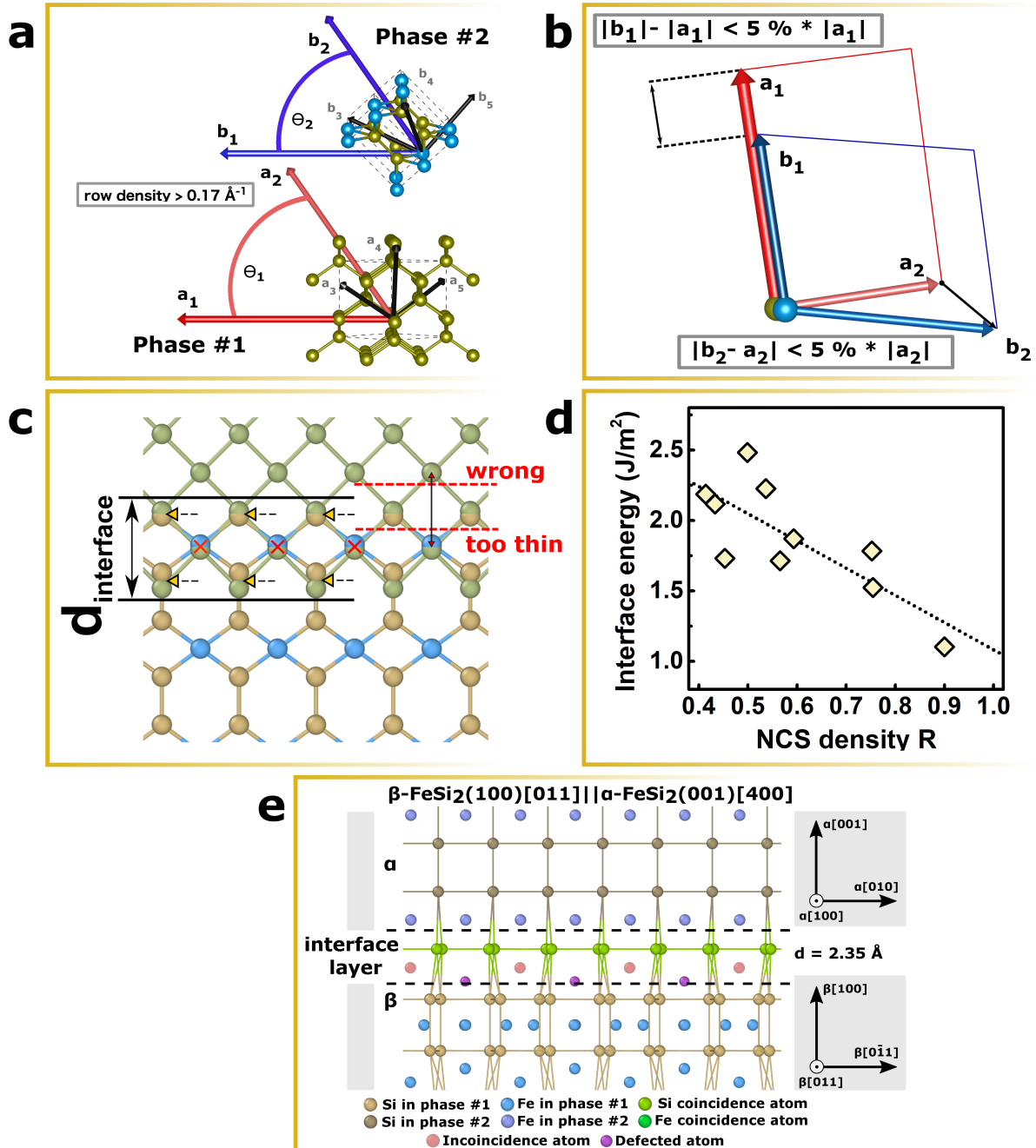


Рисунок 4.1 — Иллюстрация подхода для нахождения возможных ориентационных соотношений и атомных структур интерфейсов.

4.1.2 Плотнупакованные кристаллографические вектора

Поиск предпочтительных ориентационных соотношений начинается с определения плотно упакованных направлений в рассматриваемых фазах. В оригинальной edge-to-edge модели плотность упаковки кристаллографических направлений определяется как $1/L$, где L — длина периода решётки вдоль этого направления. Однако, поскольку в дальнейших рассуждениях предполагается, что атомы могут перемещаться вблизи своих равновесных положений, плотность упаковки кристаллографического направления нуждается в переопределении. В предлагаемом в данной работе методе плотность упаковки направления определяется как максимально возможное число атомов, лежащих на некотором расстоянии от одной линии, параллельной выбранному направлению, деленному на L .

В качестве расстояния от атома до линии выбирается $1/2$ критерия NCS — $0,235 \text{ \AA}$, заданного в разделе 4.1.5 ниже. Критерий того, что атомный ряд называется плотноупакованным, устанавливается равным $0,1667 \text{ \AA}^{-1}$, что соответствует предположению о том, что атомы могут скоррелированно выстраивать своё локальное окружение (а значит и строить кристаллическую структуру), находясь на расстоянии 6 \AA . Эта оценка была сделана на основе радиальной функции распределения аморфного кремния [118], которая становится монотонной при радиусах $r > 6 \text{ \AA}$.

4.1.3 Перебор возможных ориентационных соотношений

Для определения взаимной ориентации двух кристаллических решёток достаточно задать по два вектора от каждой, которые будут попарно параллельны. Однако взаимная ориентация двух фаз не определяет однозначно интерфейс, по которому эти фазы сопрягаются. Тем не менее при переборе всех возможных пар векторов можно, не теряя общности, считать, что интерфейсные плоскости задаются по этим векторам. Таким образом, ориентационные соотношения в данной работе задавались соответствием пар векторов двух фаз

(или, что эквивалентно, соответствием «плоскость+вектор» одной фазы «плоскости+вектору» другой фазы).

Итак, поиск начинался с выбора двух векторов решётки \vec{a}_1 и \vec{a}_2 , которые задают будущие периоды трансляции в плоскости интерфейса, называемые далее поверхностной ячейкой. Для образования интерфейса с регулярной структурой необходимо, чтобы поверхностные ячейки обеих фаз совпали. Соответственно, поиск заключается в сопоставлении всех возможных поверхностных ячеек одной фазы с поверхностными ячейками другой фазы.

При этом, в модели edge-to-edge предполагается, что образование структуры интерфейса происходит вдоль направлений плотноупакованных рядов, поэтому как минимум один вектор из плоскости должен иметь высокую плотность упаковки. Поэтому построение поверхностных ячеек производилось таким образом, что первый вектор всегда был из списка плотноупакованных.

Далее, поверхностные ячейки \vec{a}_1 и \vec{a}_2 для первой фазы и \vec{b}_1 и \vec{b}_2 для второй фазы проверялись во всех возможных комбинациях на совместимость: если длины векторов и угол между ними отличались не более чем на 5 %, комбинация сохранялась как кандидат на предпочтительное ориентационное соотношение и, в дальнейшем, рассчитывалась максимальная доля совпадающих узлов на интерфейсе, заданном этими векторами. Сразу стоит сказать, что результаты для ограничения в 4 и в 7 % показывают хорошую качественную сходимость между собой. При этом рассматривались все вектора с длиной не более 21,7228 Å (длина Si[400]), симметрически эквивалентные поверхностные ячейки отсеивались.

4.1.4 Напряжение интерфейса

Для рассмотрения возможности интерфейса с периодической структурой, необходимо чтобы решётка одной фазы растягивалась до приведения в соответствие периодов поверхностных ячеек фаз. Это делается путем нахождения матрицы преобразования между соответствующими векторными парами, следуя той же процедуре, что и в работе [119]. Очевидно, что нельзя напрямую сравнивать вклады межфазной и упругой энергий, тем не менее в данной работе рассматривались величины напряжения решетки на интерфейсе. Средний показатель деформации определялся путём факторизации матрицы преобразо-

вания на множители вращения и растяжения и вычисления:

$$\tilde{\varepsilon} = \frac{1}{2} \sqrt{\varepsilon_{xx}^2 + \varepsilon_{yy}^2 + \varepsilon_{xx}\varepsilon_{yy} + \varepsilon_{xy}^2} \quad (4.1)$$

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

Стоит отметить, что обычно формализм NCS не предполагает растягивания решёток. Однако предварительные расчеты в рамках предлагаемого метода показали, что поиск, основанный на доле NCS в ненапряжённых интерфейсах, неправильно описывает экспериментальные данные об относительной благоприятности роста β -FeSi₂ на различных кремниевых подложках. Также было показано, что хорошее атомное согласование может иметь большее значение для минимизации энергии границы раздела, чем величина несоответствия периодов решёток [120].

4.1.5 Подсчёт доли совпадающих узлов

Большинство кристаллогеометрических методов рассматривают положение атомов как строго привязанное к решетке рассматриваемых фаз. 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 методе близко-совпадающих узлов (Near-Coincidence Sites, NCS) [115].

Построение структуры интерфейса путем сопоставления узлов и нахождения совпадающих основано на следующей идеалистической модели. Если атомный узел фазы 1, который попадает в область интерфейса, совпадает с атомным узлом фазы 2, такой атомный узел имеет тот же тип соседей, что и в любой из фаз, и длины связи с ними соседи находятся в предпочтительном диапазоне. Это создает хорошие условия для прочной химической связи и, как следствие, низкую энергию межфазной границы, поэтому плотность таких совпадающих атомных позиций должна быть максимизирована. Конечно, совпадающие атомные позиции должны соответствовать одному и тому же (или схожим по способности образовывать связи) химическому элементу. Хотя идеальное совпадение

множества атомных узлов (также как и идеальное согласование периодов решетки) в действительности практически невозможно, можно все же рассматривать два атомных узла, совпадающих, если расстояние между ними достаточно мало, чтобы компенсировать возможными атомными смещениями.

Иллюстрация модели NCS приведена на рисунке 4.1с. Две фазы пересекаются в некоторой области интерфейса, границы которой показаны черными сплошными линиями. В области интерфейса, образуящегося двумя фазами, находятся узлы, расположенные близко друг к другу — они считаются совпадающими и отмечены стрелками. Атомные позиции, которые не совпадают с другими или совпадают с атомами несовместимых химических элементов, считаются несовпадающими узлами и помечены символами «X».

Используя этот подход, различные варианты сопряжения решёток двух фаз можно сравнить между собой, подсчитав количество таких узлов решёток, близких к совпадению, так как это количество будет соответствовать энергии дефектов на границе раздела. Если атомарный узел фазы 1 на интерфейсе не совпадает с узлом фазы 2, он будет отображаться как точечный дефект: вклинившийся атом или вакансия, если этот узел заселён или нет, соответственно. Поскольку фаза 1 и фаза 2 могут иметь разную атомную плотность, представляется разумным искать оптимальную структуру интерфейса, максимизируя отношение NCS к общему числу совпадающих узлов фазы внутри области интерфейса. Таким образом, в данной работе для оценки возможности совмещения двух фаз с высококачественным интерфейсов используется доля совпадающих узлов на интерфейсе, определённая следующим образом:

$$R = \frac{1}{2} \left(\frac{m_1}{N_1} + \frac{m_2}{N_2} \right), \quad (4.2)$$

где N_1 и N_2 — полное число атомов фазы 1 и 2 на границе раздела; m_1 и m_2 — количество узлов в фазе, имеющих совпадения в противоположной фазе. 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.

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 ситуации, когда

два атома перемещаются на $0,235 \text{ \AA}$ к общему месту совпадения. В этом случае полная энергия деформации связей достигает $1,2 \text{ эВ}$ (при силовых постоянных равных 21 эВ/\AA^2 , т.е. максимальное значение среди рассмотренных фаз, найденное в DFT-расчётах (см. раздел 4.3.1), что не превышает энергии образования точечных дефектов, например $1,4\text{--}1,6 \text{ эВ}$ для заряженной или нейтральной вакансии кремния в $\alpha\text{-FeSi}_2$ [121]. Основываясь на тех же соображениях о допустимых атомных смещениях для атома, было переформулировано определение плотноупакованных наборов атомных рядов, описанное выше.

Чтобы получить наиболее подходящую структуру интерфейса для определенного ориентационного соотношения, доля совпадающих узлов R максимизировалась по отношению ко всем возможным трансляциям фаз относительно друг друга. Вектор относительного смещения должен быть определен по модулю векторов трансляции любой из рассматриваемых фаз, поэтому для перебора смещений была использована трехмерная сетка векторов с шагом $0,15 \text{ \AA}$ и полными размерами $5,45 \times 5,45 \times 5,45 \text{ \AA}$, которые охватывают любую из элементарных ячеек Si, $\alpha\text{-}$ и $\gamma\text{-FeSi}_2$. Для каждого относительного смещения R находилась следующим образом: строилась интерфейсная ячейка конечного размера ($100 \times 100 \times 2,35 \text{ \AA}$), которая заполнялась взаимопроникающими кристаллическими решётками соответствующих фаз, в ней подсчитывалось количество NCS, а также общее число атомных узлов в интерфейсе, после чего R вычислялось по (4.2). После перебора всех векторов относительных смещений находилась максимально возможная доля NCS для рассматриваемых интерфейсов. Сходимость результатов по отношению к используемой трехмерной сетке векторов смещения была проверена для 100 ориентационных соотношений с самыми высокими величинами R : результаты, полученные с размером шага $0,15 \text{ \AA}$, сравнивались с результатами для сетки с шагом $0,10 \text{ \AA}$ и наблюдалось хорошее совпадение значений R .

Чтобы проверить эффективность критерия R при оценке энергии межфазных границ, были выбраны 10 интерфейсов, предсказанных текущим подходом для пары $\alpha\text{-FeSi}_2$ и Si. Удельная энергия этих межфазных границ раздела была рассчитана с помощью DFT, используя предсказанные атомные структуры, и было проведено сравнение энергий со значениями R (результаты представлены на рисунке 4.1d). При коэффициенте корреляции $-0,79$ между энергией границы раздела и долей NCS, предложенная в данной работе величина R представляется хорошим критерием возможности образования данной грани-

цы раздела. В дальнейшем, построенная таким образом линейная регрессия ($\gamma_{interface} = -8,38896 \times R + 16,2426$ эВ/нм²) использовалась для оценки удельной интерфейсной энергии.

4.1.6 Предпочтительные ориентационные соотношения и интерфейсы

В рамках предложенного подхода было произведён поиск наиболее предпочтительных ориентационных соотношений и интерфейсных плоскостей в парах α -FeSi₂||Si, β -FeSi₂||Si, γ -FeSi₂||Si, α -FeSi₂|| β -FeSi₂, γ -FeSi₂|| β -FeSi₂ и γ -FeSi₂|| α -FeSi₂: в каждой паре фаз было рассмотрено 4535, 556, 2559, 2713, 901 и 10571 интерфейсов-кандидатов, соответственно. Выбранная часть из них приведена в таблицах 1 и 2.

Среди предсказанных границ раздела для β -FeSi₂ и Si с наибольшими значениями R образуются плоскостям Si (111) и Si (001), т.е. соответствуют наиболее распространённым кремниевым подложкам. Первая пара наиболее предпочтительных интерфейсов, i.1 $\beta(101)||Si(111)$ и i.2 $\beta(110)||Si(111)$, имеют значения $R = 0,75$, что оказывается выше, чем $\beta(100)||Si(001)$ с $R = 0,7$. Другая технологически важная плоскость кремниевой подложки Si(110) занимает позиции не выше 10-го места в ранжировке — $\beta(001)||Si(110)$ с $R = 0,48$, что делает ее менее подходящей для роста тонких пленок бета-фазы. Хотя эти интерфейсы содержат одну и ту же пару совпадающих плотноупакованных атомных рядов $Si\langle 110 \rangle || \beta\langle 010 \rangle$ с несоответствием периодов всего 1,54 %, вторые пары кристаллографических векторов, определяющие у каждой фазы плоскости, которые будет участвовать в интерфейсе, имеют разные несоответствия и, как следствие, деформация интерфейса довольно сильно отличается. $\beta(100)||Si(001)$ имеет самую низкую деформацию $\sim 1,52$ %, в то время как деформация для i.1 значительно выше, $\sim 2,47$ %. Оба значения, R и $\tilde{\epsilon}$, влияют на возможность образования границы раздела. Тем не менее, в литературных данных по экспериментальному синтезу утверждается, что тонкие пленки β -FeSi₂, выращенные на кремнии (111), несмотря на более высокое рассогласование периодов решёток, демонстрируют лучшее качество и более высокую структурную стабильность, тогда как пленки, выращенные на Si(100), имеют тенденцию к агломерации в

Таблица 1 — Наиболее предпочтительные ориентационные соотношения и интерфейсные плоскости между кремнием и фазами дисилицидов железа α -, β -, γ -FeSi₂ (приведены выборочно). Ориентационное соотношение задаётся параллельностью пары плоскостей двух фаз, которые также задают интерфейс, и параллельностью пары плотноупакованных атомных рядов. Приведены доля совпадающих узлов R для данного интерфейса, напряжение на интерфейсе $\tilde{\epsilon}$. В последней колонке указаны ссылки на работы, где данные интерфейсы наблюдались экспериментально.

| Шифр | Плоскости, образующие интерфейс (hkl) (hkl) | Плотнупакованные атомные ряды [uvw]↑↑[uvw] | R | $\tilde{\epsilon}$, % | Эксперимент |
|-----------------------------------|--|---|------|------------------------|-----------------|
| β -FeSi ₂ Si | | | | | |
| i.1 | $\beta(101) \text{Si}(111)$ | $\beta[0\bar{1}0]\uparrow\uparrow\text{Si}[1\bar{1}0]$ | 0.75 | 2.47 | [75; 122; 123] |
| i.2 | $\beta(110) \text{Si}(111)$ | $\beta[00\bar{1}]\uparrow\uparrow\text{Si}[1\bar{1}0]$ | 0.75 | 2.51 | [75; 122] |
| i.3 | $\beta(100) \text{Si}(001)$ | $\beta[010]\uparrow\uparrow\text{Si}[110]$ | 0.70 | 1.52 | [122; 124; 125] |
| i.7 | $\beta(310) \text{Si}(113)$ | $\beta[00\bar{1}]\uparrow\uparrow\text{Si}[1\bar{1}0]$ | 0.57 | 0.93 | |
| i.8 | $\beta(111) \text{Si}(210)$ | $\beta[01\bar{1}]\uparrow\uparrow\text{Si}[002]$ | 0.54 | 3.30 | |
| i.9 | $\beta(510) \text{Si}(115)$ | $\beta[00\bar{1}]\uparrow\uparrow\text{Si}[1\bar{1}0]$ | 0.51 | 1.24 | |
| i.10 | $\beta(001) \text{Si}(110)$ | $\beta[010]\uparrow\uparrow\text{Si}[1\bar{1}0]$ | 0.48 | 4.65 | [126; 127] |
| α -FeSi ₂ Si | | | | | |
| i.1 | $\alpha(112) \text{Si}(111)$ | $\alpha[0\bar{2}1]\uparrow\uparrow\text{Si}[1\bar{1}0]$ | 0.90 | 2.15 | [123] |
| i.2 | $\alpha(214) \text{Si}(113)$ | $\alpha[\bar{2}01]\uparrow\uparrow\text{Si}[1\bar{1}0]$ | 0.79 | 6.74 | |
| i.3 | $\alpha(111) \text{Si}(113)$ | $\alpha[2\bar{2}0]\uparrow\uparrow\text{Si}[1\bar{1}0]$ | 0.76 | 8.23 | |
| i.4 | $\alpha(001) \text{Si}(001)$ | $\alpha[2\bar{2}0]\uparrow\uparrow\text{Si}[1\bar{1}0]$ | 0.75 | 0.64 | [128; 129] |
| i.5 | $\alpha(112) \text{Si}(111)$ | $\alpha[2\bar{2}0]\uparrow\uparrow\text{Si}[1\bar{1}0]$ | 0.75 | 2.15 | [123] |
| i.6 | $\alpha(100) \text{Si}(001)$ | $\alpha[02\bar{1}]\uparrow\uparrow\text{Si}[1\bar{1}0]$ | 0.75 | 2.98 | |
| i.24 | $\alpha(112) \text{Si}(110)$ | $\alpha[2\bar{2}0]\uparrow\uparrow\text{Si}[1\bar{1}0]$ | 0.50 | 7.41 | |
| γ -FeSi ₂ Si | | | | | |
| i.1 | $\gamma(001) \text{Si}(001)$ | $\gamma[110]\uparrow\uparrow\text{Si}[110]$ | 0.75 | 0.67 | |
| i.2 | $\gamma(111) \text{Si}(111)$ | $\gamma[1\bar{1}0]\uparrow\uparrow\text{Si}[1\bar{1}0]$ | 0.75 | 0.67 | [123; 130] |
| i.4 | $\gamma(113) \text{Si}(113)$ | $\gamma[1\bar{1}0]\uparrow\uparrow\text{Si}[1\bar{1}0]$ | 0.59 | 0.67 | |
| i.12 | $\gamma(031) \text{Si}(001)$ | $\gamma[100]\uparrow\uparrow\text{Si}[100]$ | 0.51 | 2.03 | |

Таблица 2 — Наиболее предпочтительные ориентационные соотношения и интерфейсные плоскости между фазами дисилицидов железа α -, β -, γ -FeSi₂ (приведены выборочно). Ориентационное соотношение задаётся параллельностью пары плоскостей двух фаз, которые также задают интерфейс, и параллельностью пары плотноупакованных атомных рядов. Приведены доля совпадающих узлов R для данного интерфейса, напряжение на интерфейсе $\tilde{\epsilon}$ и величина расгласования периодов вдоль плотноупакованных рядов $\Delta a/a_0$.

| Шифр | Плоскости, образующие интерфейс (hkl) (hkl) | Плотнoупакованные атомные ряды [uvw]↑↑[uvw] | R | $\tilde{\epsilon}$, % |
|--|--|--|------|------------------------|
| β -FeSi ₂ α -FeSi ₂ | | | | |
| i.1 | $\beta(001) \alpha(110)$ | $\beta[100]\uparrow\uparrow\alpha[002]$ | 1.00 | 1.81 |
| i.5 | $\beta(010) \alpha(110)$ | $\beta[100]\uparrow\uparrow\alpha[002]$ | 1.00 | 1.83 |
| i.7 | $\beta(100) \alpha(001)$ | $\beta[011]\uparrow\uparrow\alpha[400]$ | 1.00 | 2.14 |
| i.11 | $\beta(100) \alpha(100)$ | $\beta[010]\uparrow\uparrow\alpha[02\bar{1}]$ | 1.00 | 4.22 |
| i.17 | $\beta(110) \alpha(112)$ | $\beta[00\bar{1}]\uparrow\uparrow\alpha[2\bar{2}0]$ | 0.90 | 1.19 |
| β -FeSi ₂ γ -FeSi ₂ | | | | |
| i.1 | $\beta(100) \gamma(001)$ | $\beta[010]\uparrow\uparrow\gamma[110]$ | 1.00 | 2.17 |
| i.5 | $\beta(001) \gamma(110)$ | $\beta[010]\uparrow\uparrow\gamma[1\bar{1}0]$ | 1.00 | 4.12 |
| i.9 | $\beta(110) \gamma(111)$ | $\beta[00\bar{1}]\uparrow\uparrow\gamma[1\bar{1}0]$ | 0.95 | 2.13 |
| i.28 | $\beta(101) \gamma(111)$ | $\beta[0\bar{1}0]\uparrow\uparrow\gamma[1\bar{1}0]$ | 0.54 | 2.04 |
| α -FeSi ₂ γ -FeSi ₂ | | | | |
| i.1 | $\alpha(001) \gamma(001)$ | $\alpha[220]\uparrow\uparrow\gamma[1\bar{1}0]$ | 1.00 | 0.03 |
| i.3 | $\alpha(100) \gamma(001)$ | $\alpha[02\bar{1}]\uparrow\uparrow\gamma[1\bar{1}0]$ | 1.00 | 2.37 |
| i.7 | $\alpha(110) \gamma(110)$ | $\alpha[2\bar{2}0]\uparrow\uparrow\gamma[1\bar{1}0]$ | 1.00 | 2.37 |
| i.13 | $\alpha(112) \gamma(111)$ | $\alpha[201]\uparrow\uparrow\gamma[1\bar{1}0]$ | 0.92 | 1.53 |

процессе термической обработки [125]. Следовательно, можно говорить о том, что доля NCS более важна, чем напряжение на интерфейсе, и играет решающую роль в определении ориентационного соотношения растущих фаз.

Кроме того, возможные границы раздела β -FeSi₂ с подложкой Si(110) имеют гораздо более низкие значения плотности NCS ($R < 0,48$), а также имеется несколько высокоиндексных плоскостей с более высокими значениями R , что указывает на возможность образования таких граней, вместо интерфейса с Si(110). Эти факты хорошо согласуются с экспериментальными наблюдениями образования преимущественно эндотаксиальных островков на Si(110) с другими типами поверхностей раздела β -FeSi₂||Si [131]. Кроме того, внутреннее присутствие дефектов упаковки и дислокаций на границах раздела граней $\beta(001)$ или $\beta(010)$, параллельных внутренним плоскостям Si(110) подложки, наблюдаемое при образовании островков β -FeSi₂ [126] объясняются высоким значением напряжения интерфейса 4,65 %. Таким образом, предсказания для β -FeSi₂||Si хорошо воспроизводят экспериментально наблюдаемые ориентационные соотношения с тем же порядком предпочтительности образования.

Самый первый в ранжировке по R интерфейс для α -FeSi₂||Si, также как и в случае β ||Si, соответствует базовой плоскости Si(111): i.1 $\alpha(112)[0\bar{2}1]$ ||Si(111)[$1\bar{1}0$], однако доля NCS значительно выше, а значение $R = 0,9$ является максимальным среди границ раздела силицид||кремний. Существует также еще одна граница раздела $\alpha(112)$ ||Si(111), а именно i.5 $\alpha(112)[2\bar{2}0]$ ||Si(111)[$1\bar{1}0$], со значительно меньшей плотностью NCS. Это полностью согласуется с исследованиями эпитаксиальных интерфейсов, проведенными I. Verbezier et al. с помощью электронной микроскопии высокого разрешения, которая выявила эти два типа эпитаксиальных взаимоотношений гетероструктур α -FeSi₂||Si(111) [123].

Ориентационные соотношения α -FeSi₂, растущего на подложке Si (001), в первую очередь представлены интерфейсом i.4 $\alpha(001)[2\bar{2}0]$ ||Si(001)[$1\bar{1}0$]. Он имеет $R = 0,75$ и низкую межфазную деформацию $\tilde{\epsilon} = 0,64$ %, что свидетельствует о возможности роста α -FeSi₂ при таком соотношении ориентации. Действительно, существует множество сообщений о росте таких интерфейсов на подложке Si(001) методами МЛЭ или CVD [128; 129].

В то же время многочисленные экспериментальные работы показывают, что это соединение больше склонно к образованию отдельно стоящих нанокристаллов, частично погруженных в кремниевую матрицу [8; 128; 129; 132], часто с

образованием эндотаксиальной границы раздела $\alpha(112)\parallel\text{Si}(111)$, в соответствии с порядком относительной предпочтительности плоскостей, найденных здесь. Наличие нескольких высокоиндексных плоскостей кремния среди самых верхних ОР (i.2, i.3, i.14, i.20) также предполагает эндотаксиальный рост кристаллитов $\alpha\text{-FeSi}_2$ на Si (001). Данный вопрос будет разобран подробно ниже.

Найденные для $\alpha\text{-FeSi}_2\parallel\text{Si}$ интерфейсы, также как и для $\beta\text{-FeSi}_2$, хорошо воспроизводят экспериментальные данные. Всё вместе это свидетельствует о применимости текущего подхода к соединениям семейства силицидов.

4.2 Роль температуры в формировании структуры FeSi_2 на поверхности кремния

Для создания высококачественных тонких плёнок заданной фазы FeSi_2 необходимо изучить набор технологических параметров, с помощью которых может контролироваться процесс синтеза. В большинстве случаев, включая молекулярно-лучевую эпитаксию, основными изменяемыми параметрами являются тип подложки, состав напыляемого материала и температурный режим роста. Поскольку стехиометрии фаз дисилицидов железа практически совпадают, невозможно напрямую управлять процессом формирования плёнок за счёт смены состава напыляемого материала. Также, учитывая полученные выше результаты по возможным интерфейсам $\text{FeSi}_2\parallel\text{Si}$, для одного типа подложки возможен рост всех трёх фаз α , β , $\gamma\text{-FeSi}_2$. Например, в случае наиболее распространённой подложки Si(001) плотность NCS для интерфейсов $\alpha\text{-FeSi}_2(001)\parallel\text{Si}(001)$, $\beta\text{-FeSi}_2(100)\parallel\text{Si}(001)$ и $\gamma\text{-FeSi}_2(001)\parallel\text{Si}(001)$ практически одинакова: 0.7-0.75. Следовательно, наиболее перспективным методом контроля роста является управление температурными режимами, и поэтому крайне важно изучить возможные механизмы и факторы, определяющие влияние температуры на структуру растущей фазы.

Сразу стоит обратить внимание на то, что рост дисилицида FeSi_2 на кремниевых подложках откликается на изменение температуры достаточно сложным образом. Речь идёт не просто о монотонном изменении каких-то количественных параметров, а о качественной перестройке всей структуры растущей плёнки. Так, при магнетронном напылении Fe на подложку Si(001) при

температурах до 400 °С наблюдается рост плёнки β -FeSi₂, но при повышении температуры до 500 °С наблюдается уже совместный рост островков β -FeSi₂ и α -FeSi₂, имеющих ориентацию базовой плоскости α -FeSi₂(001)//Si(001) [133]. При дальнейшем повышении температуры β -FeSi₂ перестаёт образовываться уже при 600 °С, а образующаяся поликристаллическая плёнка содержит в себе одновременно две фракции с различными ориентациями: α -FeSi₂(001)//Si(001) и α -FeSi₂(111)//Si(001) [129; 133]. При этом, с ростом температуры синтеза доля второй фракции быстро растёт, и уже при 800 °С плёнка практически полностью состоит из кристаллитов ориентации α -FeSi₂(111)//Si(001) [128; 129], оставаясь, однако, поликристаллической.

С целью изучения причин данной температурной зависимости фазового состава, кристаллографической ориентации и морфологии плёнок FeSi₂, растущих на подложках кремния, в данной работе выделяются три основных фактора действия температуры:

1. Во-первых, различия в теплоёмкостях решётки разных фаз FeSi₂ приводят к тому, что с изменением температуры меняется равновесная объёмная фаза, что в свою очередь может приводить и к смене приоритетной фазы плёнки. Экспериментально известно, что в массивных образцах низкотемпературная фаза β -FeSi₂ сменяется на α -FeSi₂ при температуре около 1200 К, что существенно выше, чем температура перехода в тонких плёнках.
2. Во-вторых, значительный вклад в энергию тонких плёнок вносит упругая энергия сжатия/растяжения плёнки в соответствии с периодом решётки подложки. В следствие этого тепловое расширение решёток подложки и плёнки может оказывать существенное влияние на рост тонкоплёночных силицидов при разных температурах.
3. В-третьих, при повышении температуры изменяется кинетика роста, повышается эффективная глубина диффузии атомов вглубь подложки, и растёт количество атомов кремния подложки, участвующих в образовании плёнки. Как следствие, при высокотемпературном синтезе силицидов, часто наблюдается вращение кристаллитов под поверхность кремниевой подложки, сопровождающееся образованием нескольких интерфейсных плоскостей.

Стоит отметить, что на свойства растущих плёнок могут влиять и другие факторы, зависящие от температуры, например изменение удельной энергии

поверхностей и границ раздела фаз, изменение модулей упругости или увеличение скорости диффузии атомов на поверхности. Однако учёт этих факторов оказывается крайне сложен и связан с большими вычислительными сложностями. При этом ожидается, что влияние этих факторов в разы слабее. Например, разница в поверхностных энергиях двух кристаллографических плоскостей (в том числе разных фаз) намного больше, чем изменение величин поверхностных энергий в рассматриваемом интервалах температур. Поэтому, в данной работе усилия концентрируются на влиянии теплового расширения и перехода к режиму прорастания кристаллитов вглубь подложки.

4.3 Влияние теплового расширения на интерфейсы FeSi₂ с Si(001)

4.3.1 Расчёт коэффициентов теплового расширения дисилицидов железа

Для оценки температурной зависимости упругих модулей FeSi₂, а также их параметров решёток, были вычислены коэффициенты теплового расширения на основе расчётов в рамках метода теории функционала электронной плотности. Для этого были посчитаны спектры фононных колебаний ячеек различного размера, в рамках квазигармонического приближения (quasi-harmonic approximation, QHA) [134; 135] получена зависимость энтальпии от объёма и температуры, на основе чего рассчитаны зависимости упругих модулей и параметров решётки от температуры.

Все квантово-химические расчеты были выполнены в программном пакете VASP 5.4.1 [136; 137] с использованием плоско-волнового базиса и формализма проектирования присоединенных плоских волн (projector augmented-wave method, PAW) [138]. Для более точного вычисления вторых производных полной энергии, определяющих динамическую матрицу, и, как следствие, всех величин, касающихся фононного спектра, энергия обрезания плоско-волнового базиса E_{cutoff} была увеличена до 750 эВ. Кроме того, разбиение первой зоны Бриллюэна в обратном пространстве проводилось с использованием схемы Монхорста-Пака [139] с шагом не более $0,017 \cdot 2\pi/\text{Å}$. Критерий сходимости при

минимизации электронных степеней свобод был установлен на уровне 10^{-7} эВ. Все рассмотренные фазы в DFT расчетах основного состояния идеальных элементарных ячеек были немагнитными, соответственно, все дальнейшие расчёты были не спин-поляризованными.

Расчет фононных спектров и соответствующих термодинамических потенциалов проводился с использованием кода phonopy [140] и его расширения для расчётов в квазигармоническом приближении phonopy-gha [141]. Известно, что точность описания динамики решетки очень чувствительно к выбору обменно-корреляционного функционала [142]. Для расчётов зависимости параметров решётки было выбрано обобщенное градиентное приближение (GGA) в форме PBEsol [143], поскольку данный функционал правильно воспроизводит параметры решетки кремния в основном состоянии, тогда как другие популярные функционалы (LDA, PW91, PBE и rPBE) дают ошибки порядка $0,003 \text{ \AA}$. Также, в качестве тестирования корректности расчётов, были вычислены коэффициенты теплового расширения кремния в рамках PBE [100] и PBEsol, и произведено сравнение с экспериментальными данными [144; 145]. Функционал PBE систематически переоценивает коэффициент расширения на 14% в диапазонах $T = 300\text{-}900 \text{ K}$, в то время как PBEsol дает среднюю погрешность 3,8%. Рассчитанные значения коэффициента теплового расширения кремния представлены на рисунке 4.2.

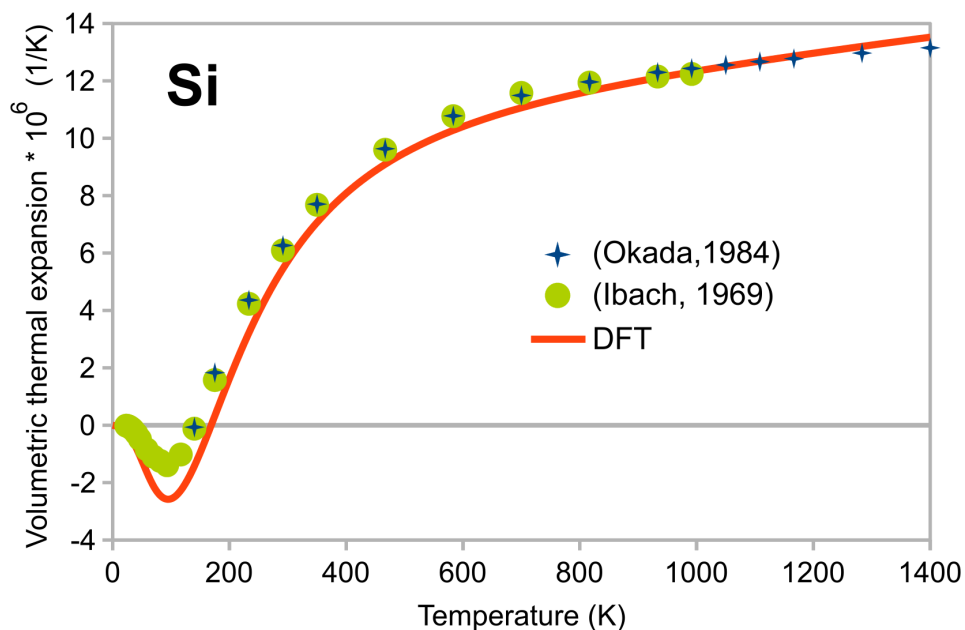


Рисунок 4.2 — Рассчитанные и экспериментальные температурные зависимости коэффициента теплового расширения кремния

Расчет коэффициентов теплового расширения для каждой фазы проводился в пять этапов:

1. Оптимизация элементарной ячейки к равновесному объёму;
2. Оптимизация геометрии ячеек с отклонением от равновесного объёма;
3. Расчёт силовых констант и фононных спектров для всех ячеек;
4. Определение зависимости $V(T)$ из термодинамических функций;
5. Получение температурной зависимости параметров решёток.

На этапе (1) геометрия элементарной ячейки была полностью оптимизирована, максимальные значения отсрочных сил, действующих на атомы, не превышали $0,01 \text{ эВ}/\text{Å}$, а компоненты тензора напряжений не превышали $0,5 \text{ кбар}$. (2) Оптимизированная ячейка масштабировалась для создания набора ячеек с разным объемом. Количество масштабированных ячеек было различным в случае каждой из фаз, чтобы покрыть возможный диапазон объемов. Масштабированные ячейки снова релаксировались по атомным координатам и форме ячейки, но с фиксированным объёмом. Было обнаружено, что отношения изменения параметров решетки (например, $\Delta a/\Delta c$ для $\alpha\text{-FeSi}_2$) являются постоянными в рассматриваемых диапазонах объема, и эти отношения были впоследствии использованы для восстановления анизотропных значений коэффициентов линейного расширения. (3) Для ячеек всех объёмов были рассчитаны силовые константы методом конечных атомных перемещений ($|\Delta r| = 0,01 \text{ Å}$) для получения фононных спектров. Силовые константы вычислялись в суперячейках для семплирования q-точек зоны Бриллюэна фононных состояний, что позволяет более точно оценивать плотность фононных состояний (νDOS), и как следствие, теплоёмкость колебаний решётки. (4) $\nu\text{DOS}(T)$ использовались для расчета термодинамических потенциалов и, путём минимизации энтальпии по объёму, определялась функцию $V(T)$. (5) С учётом соотношений изменения параметров решетки ($\Delta a/\Delta c$ и т.п.) вычислялись соответствующие объёму $V(T)$ параметры решётки.

Для $\alpha\text{-FeSi}_2$ были выбраны четыре разных объема, для каждого из них были рассчитаны динамические матрицы в суперячейках $3 \times 3 \times 2$. Расчеты $\beta\text{-FeSi}_2$ проводились в примитивной ячейке, а не орторомбической элементарной ячейке из-за ее размера. Учитывая низкую симметрию фазы, существует 19 неприводимых смещений атомов, что приводит к значительно большему количеству вычислительных затрат, чем для $\alpha\text{-FeSi}_2$. Таким образом, расчеты силовых постоянных проводились в суперячейках $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 1$, что совпадает с

регулярной орторомбической элементарной ячейкой β -FeSi₂. Для определения $F_{QHA}(V)$ использовалось пять разных объёмов. Для γ -FeSi₂ расчеты силовых постоянных проводились в суперячейках $2 \times 2 \times 2$ с пятью различными объёмами. При всех размерах ячеек фононные спектры показали наличие мнимых частот, что означает структурную нестабильность. Эта фаза никогда не наблюдалась в объёме, однако есть свидетельства ее существования в наноразмерной форме [146], где данные дестабилизирующие фононные моды оказываются запрещенными из-за точечных или граничных дефектов. Таким образом, эти фононные состояния были исключены из интегрирования плотностей фононных состояний, используемых в расчетах термодинамических потенциалов.

4.3.2 Температурная зависимость параметров ячеек FeSi₂ и Si

Рассчитанные температурные зависимости параметров решётки и объёмных коэффициентов теплового расширения силицидов представлены на рисунках 4.3 и 4.4. Экспериментальные данные по линейным коэффициентам теплового расширения для β -FeSi₂ весьма противоречивы, для метастабильного силицида α -FeSi₂ известен лишь объёмный коэффициент и отсутствуют исследования по анизотропии расширения, а для γ -FeSi₂ даже неизвестны равновесные параметры решетки, поскольку она была синтезирована только в наноразмерных выделениях внутри матрицы Si. В целом наблюдается хорошее согласие значений, рассчитанных в QHA и известных из экспериментальных работ, особенно если учитывать большую погрешность и разброс в экспериментальных данных.

Из-за нестабильности в объёме реальная постоянная решетки отдельно стоящего γ -FeSi₂ неизвестна, поэтому напряжение образующихся с ним интерфейсов оценивалось на основе теоретически рассчитанной постоянной решетки γ -FeSi₂. Однако расчеты DFT-PBE обычно имеют тенденцию немного занижать постоянные решетки по сравнению с экспериментальными, например на 0,36 % и 0,75 % для α -FeSi₂ и β -FeSi₂ соответственно, поэтому полученные значения для γ -FeSi₂ были скорректированы на 0,36-0,75 %, что соответствует оценке постоянной решетки при 300 К в диапазоне 5,375-5,396 Å. Поэтому температурные зависимости параметра решётки γ -FeSi₂ на Рисунке 4.3 и зависимые от неё производные величины в дальнейшем будут представлены метками диапазона,

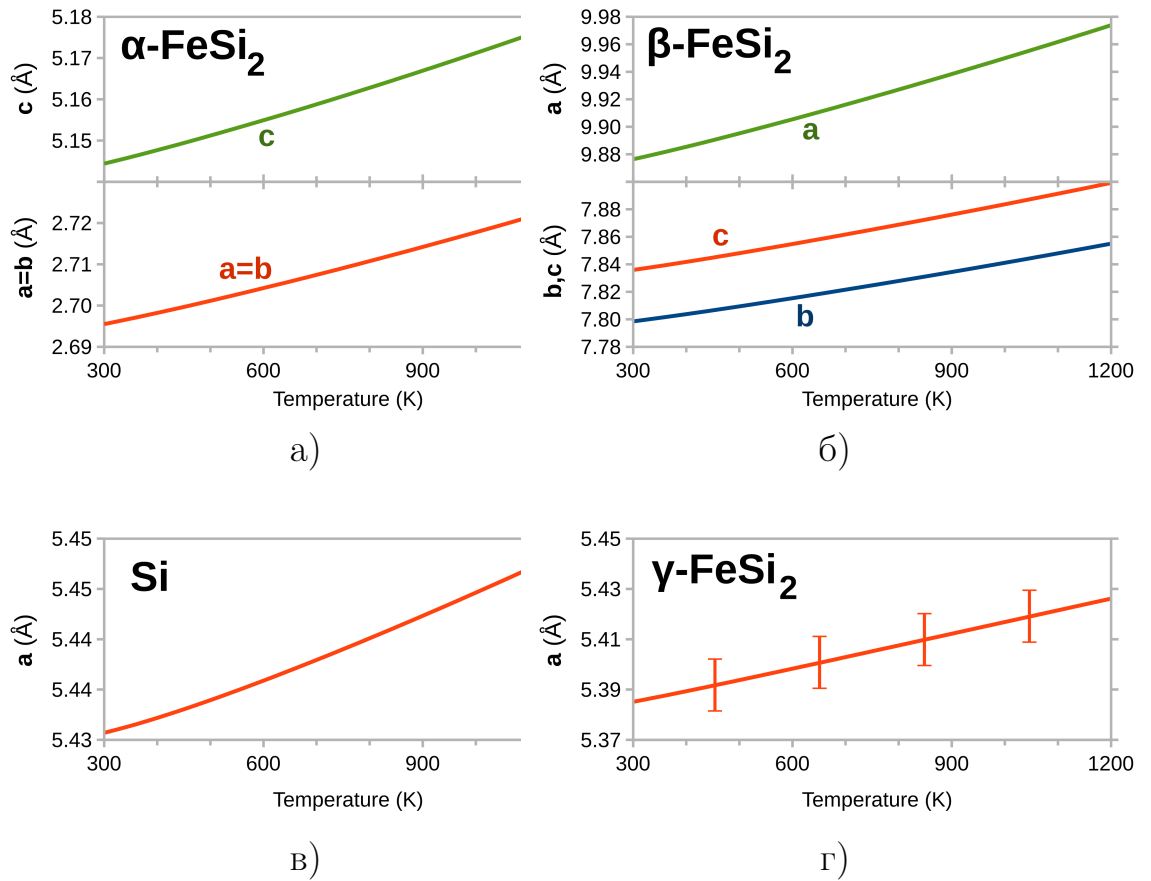


Рисунок 4.3 — Рассчитанные температурные зависимости параметров решётки α -, β -, γ -FeSi₂ и Si

соответствующими верхнему и нижнему пределам поправки. Параметры решетки остальных фаз были приведены к известным экспериментальным значения в точке $T = 300$ К.

4.3.3 Напряжение интерфейсов между фазами FeSi₂ и Si

На основе полученных температурных зависимостей параметров решёток кремния и дисилицидов железа были рассчитаны величины напряжённости описанных ранее интерфейсов при разных температурах. Учитывая большой разброс в экспериментальных данных, было решено использовать для этого только коэффициенты теплового расширения, полученные в квазигармоническом приближении QHA. Для этого коэффициенты теплового расширения из DFT были применены к экспериментальным параметрам решетки, после чего на их основе рассчитывались величины $\tilde{\epsilon}(T)$.

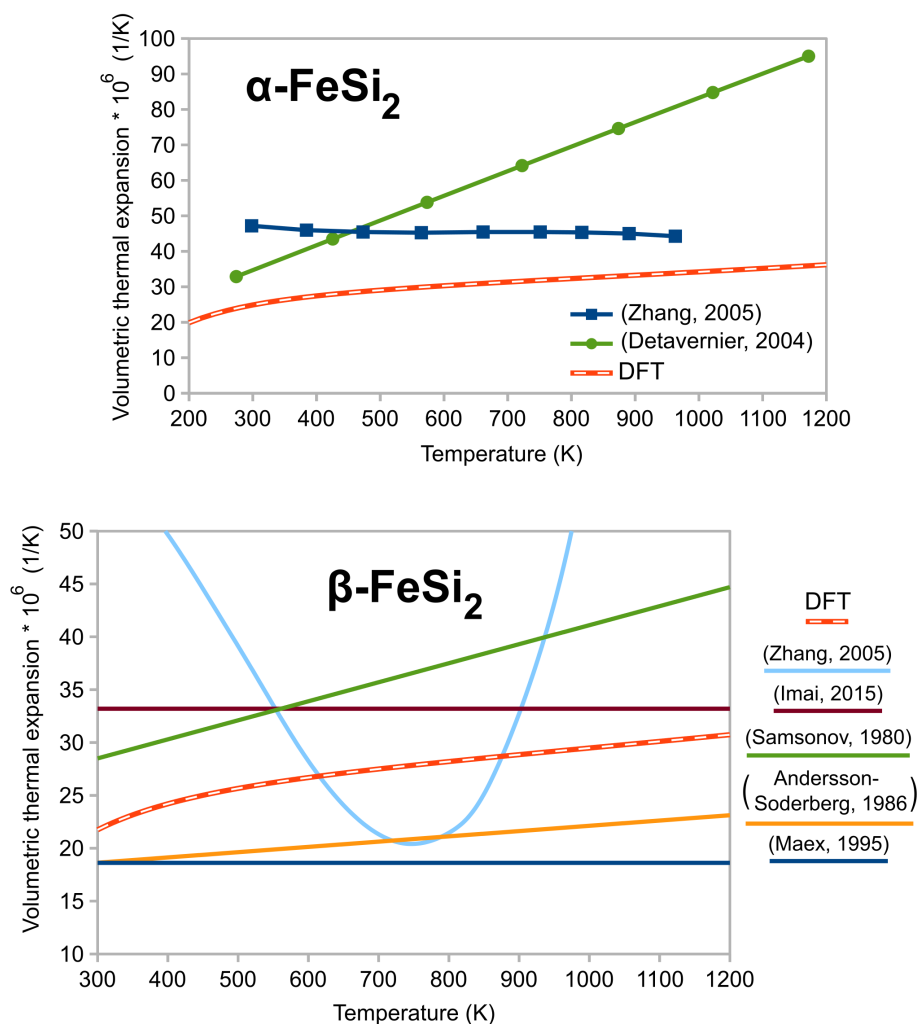


Рисунок 4.4 — Рассчитанные и экспериментальные температурные зависимости объёмного коэффициента теплового расширения α - и β -FeSi₂. Экспериментальные данные: (Zhang,2005) [146], (Detavernier,2004) [147], (Imai,2015) [148], (Samsonov,1980) [149], (Andersson-Soderberg,1986) [150], (Maex,1995) [151].

На рисунке 4.5 показаны величины напряжения интерфейсов между кремнием и дисилицидами в зависимости от температуры.

Как видно из рисунка 4.5, эффект теплового расширения наиболее выражен для интерфейсов α -FeSi₂||Si и β -FeSi₂||Si. Исходя из наблюдаемого роста величины напряжения интерфейса β -FeSi₂||Si i.3 можно сделать вывод, что пленки β -FeSi₂(100), выращенные на подложках Si(001) становятся менее стабильными с повышением температуры, что хорошо согласуется с экспериментом по отжигу пленок [125]. Границы раздела β -фазы с поверхностью Si(111) показывают противоположное поведение: напряжение уменьшается с 2,47 % до 2,22 % для β -FeSi₂||Si i.1 при повышении температуры от 300 К до 1000 К, что делает Si(111) более подходящей подложкой для синтеза β -FeSi₂. Достаточно большие величины коэффициентов теплового расширения α -FeSi₂ благо-

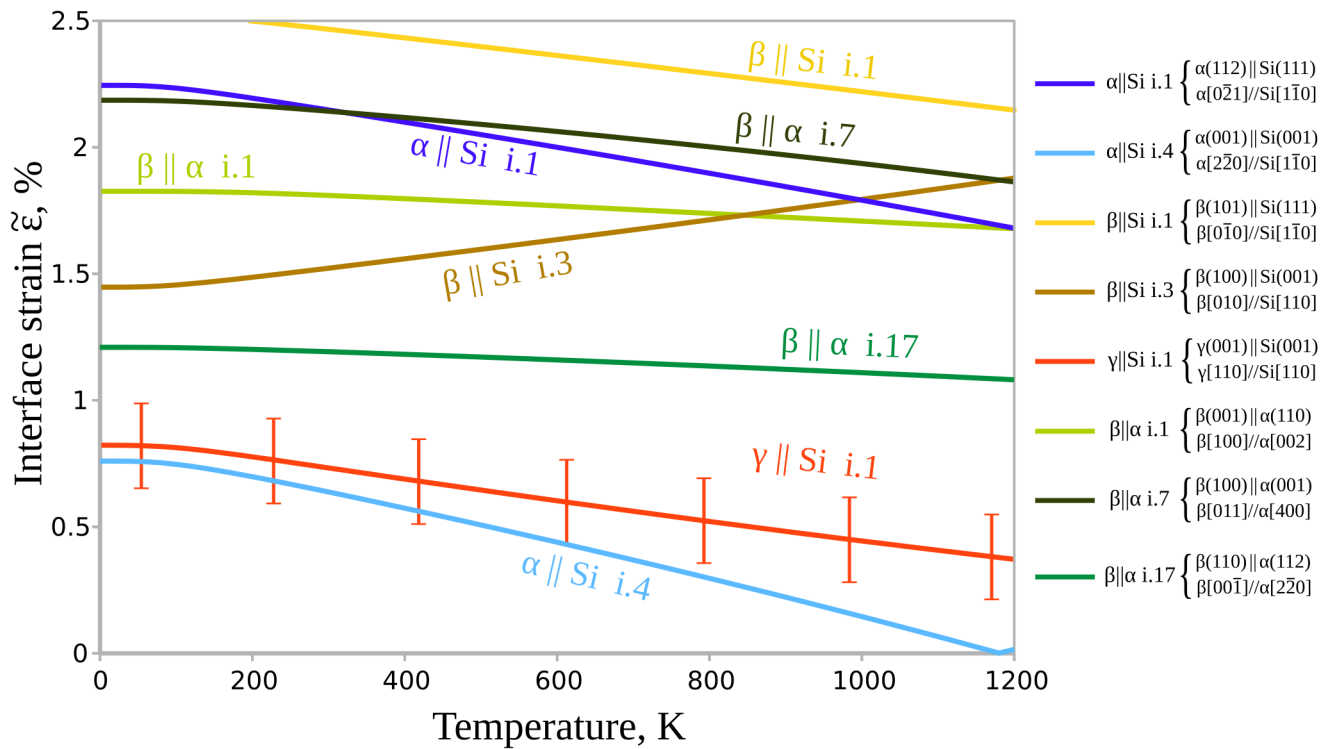


Рисунок 4.5 — Температурные зависимости величин напряжения интерфейсов $\tilde{\epsilon}$ между кремнием и дисилицидами

приятствуют высокотемпературному росту, поскольку напряжения снижаются с 2,15 % до 1,79 % для $\alpha\text{-FeSi}_2 \parallel \text{Si } i.1$ и с 0,64 % до 0,15 % (уменьшение в 4 раза) для $\alpha\text{-FeSi}_2 \parallel \text{Si } i.4$ с повышением температуры от 300 К до 1000 К.

Также стоит отметить, что напряжения интерфейсов между двумя силицидными фазами в меньшей степени зависят от температуры, однако для интерфейсов $\beta\text{-FeSi}_2 \parallel \alpha\text{-FeSi}_2$ наблюдается общая тенденция в уменьшении напряжения с температурой. Остальные границы раздела, $\gamma\text{-FeSi}_2 \parallel \beta\text{-FeSi}_2$ и $\gamma\text{-FeSi}_2 \parallel \alpha\text{-FeSi}_2$ практически нечувствительны к тепловому расширению, за исключением $\gamma\text{-FeSi}_2 \parallel \alpha\text{-FeSi}_2 i.1$, напряжение которой увеличивается с 0,09 % при комнатной температуре до 0,39 % при $T = 1200$ К.

Если сравнивать величины напряжения разных интерфейсов между собой, то в первую очередь стоит обратить внимание на $\tilde{\epsilon}$ для $\gamma\text{-FeSi}_2 \parallel \text{Si } i.1$ и $\alpha\text{-FeSi}_2 \parallel \text{Si } i.4$. При комнатной температуре напряжения этих интерфейсов примерно равны, но при повышении температуры кривая $\alpha\text{-FeSi}_2 \parallel \text{Si } i.4$ снижается значительно быстрее, чем $\gamma\text{-FeSi}_2 \parallel \text{Si } i.1$, 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 то, что несмотря на то, что $\alpha\text{-FeSi}_2$ стабилизируется в объёме при температуре около 1200 К, данная фаза наблюдается в тонких

плёнках, растущих на Si(001), уже при $T = 773$ К [9; 128; 147], а при более низких температурах образуется кубический γ -FeSi₂ [152; 153] или, при превышении плёнкой критической толщины перехода $\gamma \rightarrow \beta$, образуется плёнка орторомбической β -FeSi₂ фазы [12; 125].

Также стоит отметить, что если интерфейсы существенно различаются в величине R доли совпадающих узлов, температура перехода между фазами может смещаться ещё сильнее. В случае с подложками Si(111), интерфейс α -FeSi₂||Si i.1 имеет $R = 0.9$, что оказывается намного выше, чем у других фаз, что указывает на большую вероятность образования при температурах ниже объёмного фазового перехода. Так в работе [153], где проводился синтез тонких плёнок методом реактивной эпитаксии, на подложках Si(111) наблюдалось образование плёнки α -FeSi₂(112)||Si(111) i.1 при температуре 500 °С, в то время как на подложках Si(001) при 550 °С образовывалась только фаза γ -FeSi₂. При этом величина напряжения α -FeSi₂(112)||Si(111) i.1 всегда выше, чем γ -FeSi₂(111)||Si(111) i.2 (см. таблицу 1). Таким образом можно убедиться, что качество интерфейса имеет при формировании структуры плёнки большее значение, чем его напряжение.

4.4 Связь огранки кристаллитов и кристаллографической ориентации плёнок α -FeSi₂ на Si(001)

Как было сказано выше, в экспериментах по магнетронному напылению Fe на подложку Si(001) по мере повышения температуры наблюдается не только смена растущей фазы FeSi₂ с β на α , но и изменение в преимущественной кристаллографической ориентации [133]. При $T = 500$ °С большая часть плёнки имеет ориентацию плоскостей α -FeSi₂(001) параллельно Si(001), но уже при $T = 600$ °С основной базовой плоскостью, параллельной плоскости Si(001), становится α -FeSi₂(111).

На первый взгляд, данные экспериментальные наблюдения опровергают предсказания, полученные в рамках NCS-подхода: интерфейс α -FeSi₂(111)||Si(001) имеет плотность совпадающих узлов 0,306, что в 2,5 раза меньше, чем α -FeSi₂(001)||Si(001), а значит образование такого интерфейса термодинамически невыгодно. Удельную энергию такой межфазной границы

можно оценить по регрессии (рисунок 4.1d) в $13,5 \text{ эВ/нм}^2$, что в полтора раза выше $\alpha\text{-FeSi}_2(001)\parallel\text{Si}(001)$ ($9,5 \text{ эВ/нм}^2$) и в два раза выше наиболее выгодного интерфейса i.1 $\alpha\text{-FeSi}_2(112)\parallel\text{Si}(111)$ ($6,9 \text{ эВ/нм}^2$).

Однако изучение ТЕМ-микротографий полученных плёнок показывает наличие значительной доли кристаллитов, выросших вглубь под поверхность кремниевой подложки, и образующих интерфейс с плоскостями кремния отличными от $\text{Si}(001)$ (см. рисунок 4.6), т.е. интерфейс $\alpha\text{-FeSi}_2(111)\parallel\text{Si}(001)$ отсутствует. Таким образом, морфология образующихся островков значительно влияет на кристаллографическую ориентацию растущей фазы $\alpha\text{-FeSi}_2$, а значит и на свойства получаемых в результате плёнок.

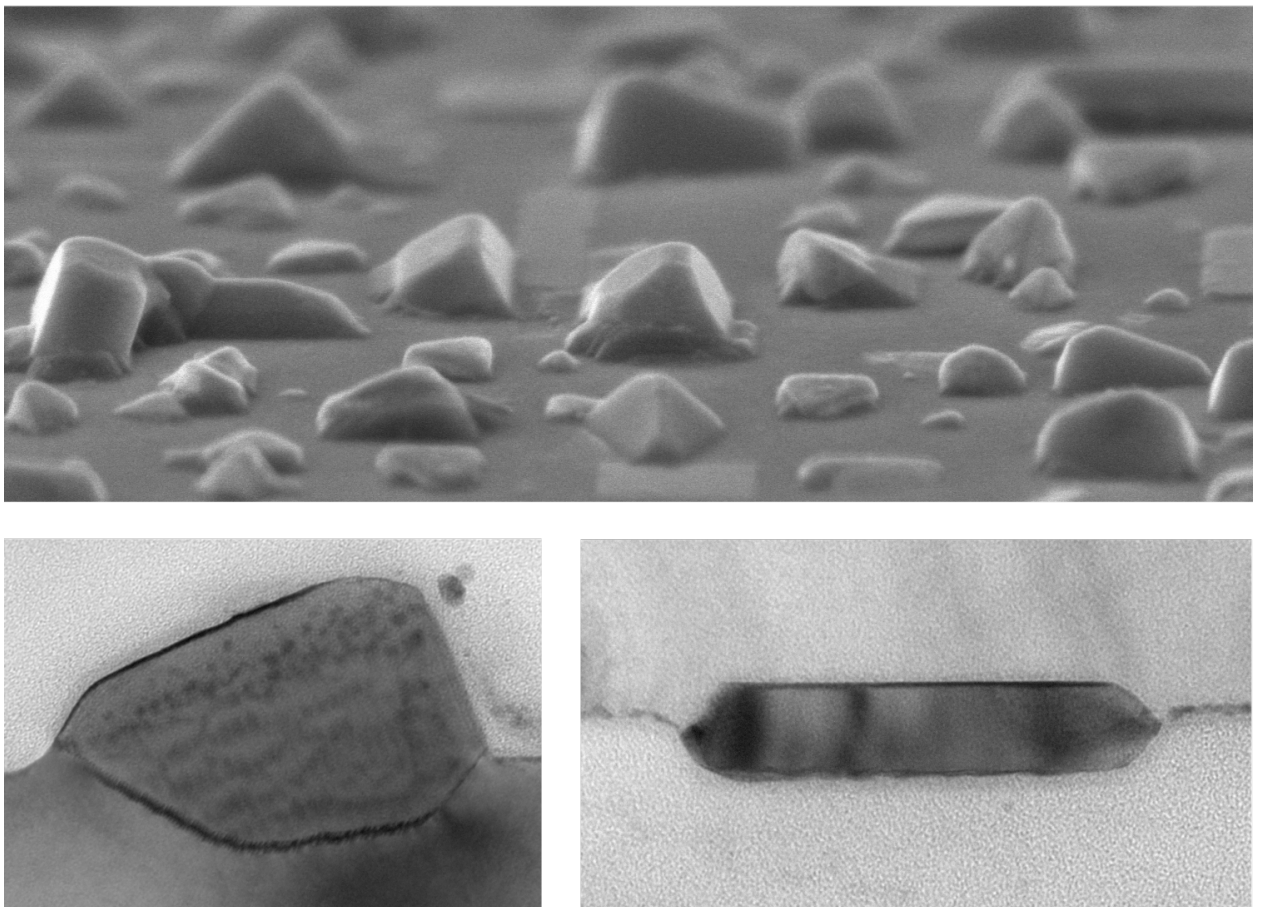


Рисунок 4.6 — SEM и ТЕМ изображения нанокристаллитов $\alpha\text{-FeSi}_2$, выращенных на поверхности $\text{Si}(001)$

В целом известно, что плёнки $\alpha\text{-FeSi}_2$ растут на кремниевых подложках преимущественно в островковом режиме. Поэтому, в отличие от плоских сплошных плёнок, где определяющую роль играет только базовая плоскость интерфейса с подложкой (та же кристаллографическая плоскость соответствует и

поверхности плёнки), на образующуюся структуру влияет весь набор возможных плоскостей, ограничивающих растущий нанокристаллит со всех сторон. Учитывая анизотропию тетрагональной фазы α -FeSi₂, свойства данных границ раздела фаз, в том числе и их удельная энергия, существенно зависят от ориентации кристаллической решётки относительно геометрической формы кристаллита. Поскольку его форма определяется минимумом поверхностной энергии при заданном объёме, можно сделать вывод, что на ориентационные соотношения между растущей фазой оказывает влияние равновесная форма кристаллитов. Более того, стоит предполагать, что кристаллографическая ориентация сплошных плёнок α -FeSi₂ (получающихся в результате сращивания островков) также является следствием минимизации поверхностной энергии изначальных кристаллитов, поскольку базовая плоскость не будет меняться при сращивании кристаллитов между собой. Изменение кристаллографической ориентации кристаллитов остаётся возможным, только если их размер не больше определённого критического размера, сравнимого с несколькими периодами решётки, поскольку требует совместной перестройки всех атомов решётки. Соответственно, можно говорить о том, что свойства образующейся плёнки определяются ещё на ранних этапах роста нанокристаллических островков.

Таким образом, интерес представляет моделирование огранки кристаллитов альфа-фазы при различных ориентационных соотношениях между плоскостями α -FeSi₂ и кремниевой подложкой.

4.4.1 Модель энергии кристаллита α -FeSi₂ на подложке Si(001)

Для того, чтобы отследить взаимосвязь между огранкой растущих островков и ориентационными соотношениями решёток α -FeSi₂//Si, была построена модель для расчёта полной поверхностной энергии кристаллитов различной формы. Ключевым моментом данной модели является учёт типов кристаллографических плоскостей, образующих грани кристаллита, и соответствующих удельных энергий границы раздела.

В предложенной модели отдельно рассматриваются грани кристаллита, являющиеся свободной поверхностью, т.е. границы раздела α -FeSi₂ и вакуума, а также грани, являющиеся интерфейсами, т.е. разделяющими α -FeSi₂

и Si. Принципиальное отличие интерфейсов от поверхностей заключается в том, что интерфейс определённого типа может образовываться только в том случае, если при существующей взаимной ориентации кристаллических решёток дисилицида и кремния кристаллографические плоскости и направления, соответствующие типу интерфейса, оказываются параллельными друг другу. Например, если ориентационное соотношение требует совмещение направлений $\alpha\text{-FeSi}_2[001] \uparrow\uparrow \text{Si}[001]$ и $\alpha\text{-FeSi}_2[100] \uparrow\uparrow \text{Si}[100]$, интерфейс типа i.6 $\alpha\text{-FeSi}_2(100)\parallel\text{Si}(001)$ образовываться не может, интерфейс типа i.5 $\alpha\text{-FeSi}_2(112)\parallel\text{Si}(111)$ реализовываться может, причём сразу в виде восьми симметрически эквивалентных граней.

Для определения набора граней, «совместимых» в рамках одного ориентационного соотношения, были выбраны первые 10 вариантов из полного списка возможных интерфейсов, отранжированных по R (см. таблицу 1), и затем проверены на попарную «совместимость» со всеми другими интерфейсами из списка с $R > 0.4$. В результате было получено всего 4 набора возможных интерфейсных граней, различающиеся по относительной ориентации между α -фазой и подложкой. Исходя из известной для каждого типа интерфейса доли близкосовпадающих узлов R, с помощью построенной ранее регрессии (см. рисунок 4.1d), была вычислена удельная энергия границ раздела фаз γ .

Таким образом, были рассмотрены случаи, когда кристаллит мог образовывать интерфейсы с подложкой только по следующим плоскостям. В списке приведены только симметрически неэквивалентные плоскости $\alpha\text{-FeSi}_2$, следом приведена оценка соответствующей интерфейсной энергии.

- В рамках набора с i.1, одновременно только: $\{112\}$ 8,69 эВ/нм², $\{100\}$ 11,67 эВ/нм², $\{221\}$ 12,09 эВ/нм², $\{1\ 6\ 12\}$ 12,31 эВ/нм², $\{114\}$ 12,63 эВ/нм², $\{122\}$ 12,64 эВ/нм², $\{162\}$ 12,65 эВ/нм², $\{274\}$ 12,66 эВ/нм², $\{386\}$ 12,73 эВ/нм², $\{498\}$ 12,92 эВ/нм², $\{012\}$ 12,92 эВ/нм², $\{2\ 7\ 14\}$ 13,00 эВ/нм², $\{001\}$ 13,03 эВ/нм², $\{443\}$ 13,13 эВ/нм², $\{111\}$ 13,67 эВ/нм²;
- В рамках набора с i.2, одновременно только: $\{214\}$ 9,61 эВ/нм², $\{234\}$ 11,67 эВ/нм², $\{122\}$ 12,15 эВ/нм², $\{122\}$ 12,20 эВ/нм², $\{111\}$ 12,43 эВ/нм²;
- В рамках набора с i.3, одновременно только: $\{111\}$ 9,87 эВ/нм², $\{113\}$ 11,68 эВ/нм², $\{112\}$ 11,98 эВ/нм², $\{110\}$ 12,59 эВ/нм², $\{225\}$ 12,73 эВ/нм²;

- В рамках набора с i.4, одновременно только: $\{001\}$ 9,87 эВ/нм², $\{112\}$ 9,93 эВ/нм², $\{100\}$ 9,93 эВ/нм², $\{132\}$ 11,27 эВ/нм², $\{116\}$ 11,50 эВ/нм², $\{332\}$ 11,74 эВ/нм², $\{1\ 1\ 10\}$ 11,85 эВ/нм², $\{152\}$ 11,86 эВ/нм², $\{136\}$ 11,91 эВ/нм², $\{014\}$ 11,98 эВ/нм², $\{113\}$ 12,05 эВ/нм², $\{111\}$ 12,05 эВ/нм², $\{3\ 5\ 10\}$ 12,08 эВ/нм², $\{172\}$ 12,12 эВ/нм², $\{124\}$ 12,13 эВ/нм², $\{013\}$ 12,13 эВ/нм²;

Среди полученных ориентационных соотношений имеются интересные, с точки зрения сопоставления с экспериментальными данными, $\alpha\text{-FeSi}_2(111)//\text{Si}(001)$ в наборе с i.1 и $\alpha\text{-FeSi}_2(001)//\text{Si}(001)$ в наборе с i.4. Сразу стоит отметить, что два других ориентационных соотношения, соответствующие $\alpha\text{-FeSi}_2\|\text{Si}$ i.2 и i.3, содержат лишь по одной плоскости с $R > 0.55$ (а именно $R = 0.79$ и $R = 0.76$, соответственно), что по сути не даёт им образовать огранку с низкой поверхностной энергией.

Для построения модели огранки кристаллитов, в том числе частично вросших вглубь подложки, данные наборы возможных интерфейсов были дополнены свободными поверхностями с низкими индексами Миллера, т.е. предположительно имеющими низкую поверхностную энергию: $\{001\}$, $\{100\}$, $\{101\}$, $\{110\}$ и $\{111\}$. При этом их удельная энергия была посчитана методом DFT.

В результате, для рассматриваемых ориентационных соотношений были определены наборы возможных граней, как интерфейсных, так и поверхностных, которые могут ограничить растущий кристаллит. На их основе и были проведены построения моделей формы островков и вычислена их поверхностная энергия. Схематически примеры моделей кристаллитов изображены на рисунке 4.7.

Полная поверхностная энергия кристаллита в рамках данной модели рассчитывается как:

$$E_{shape} = \sum_{i \in surface} S_i \gamma_i + \sum_{i \in interface} S_i \gamma_i - S_{hole} \gamma_{Si(001)} + S_{step} \gamma_{step}, \quad (4.3)$$

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

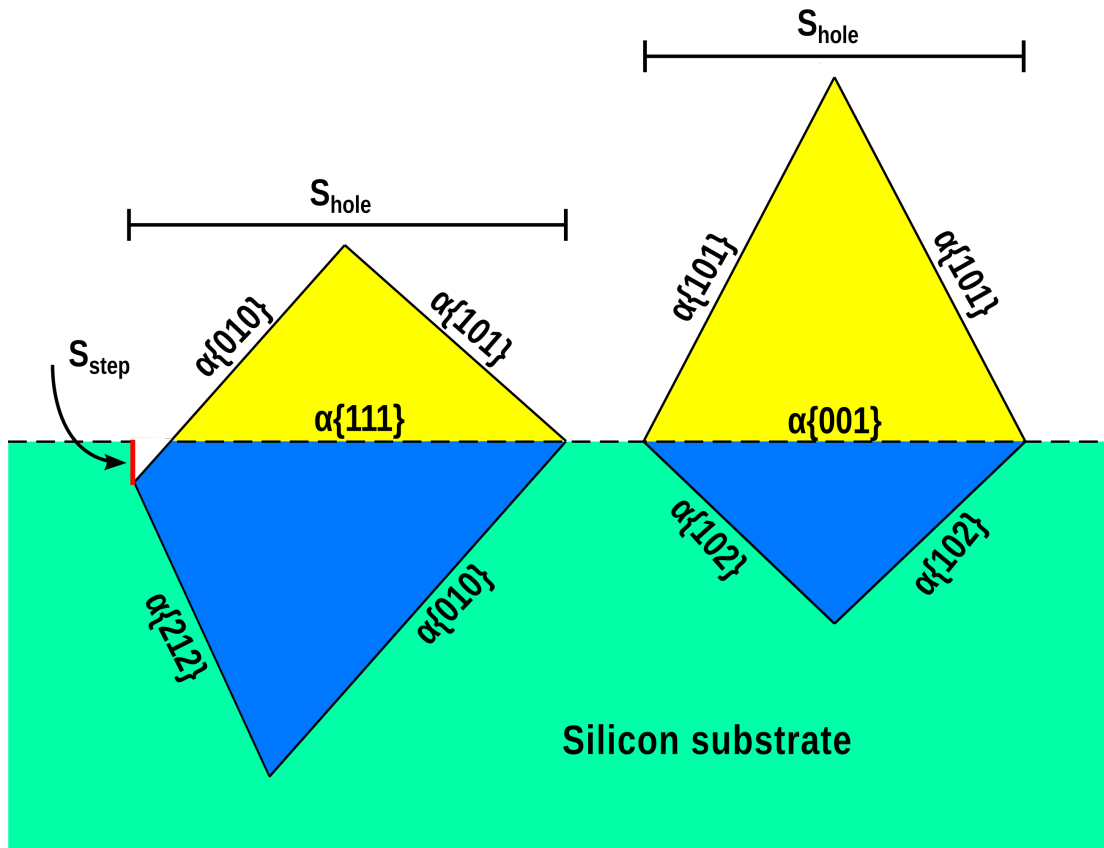


Рисунок 4.7 — Схематическое изображение модели нанокристаллитов α -FeSi₂ на поверхности Si(001), имеющих разные базовые плоскости: слева — α -FeSi₂(111)//Si(001), справа — α -FeSi₂(001)//Si(001).

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

Сразу стоит оговорить, что в данную модель входят только вклады, квадратичные по линейным размерам кристаллита, а энергия рёбер и вершин не учитывается. Во-первых, расчёт в DFT линейной плотности энергии различных рёбер требует значительных вычислительных ресурсов даже в случае рёбер, разделяющих свободные поверхности, не говоря уже о интерфейсных гранях. Во-вторых, предполагается, что вклад от энергий границ раздела фаз должен быть определяющим — в противном случае линейные дефекты подложки, например моноатомные ступеньки, образующиеся при разориентации среза, могли существенно изменить свойства получаемых плёнок. Тем не менее, для растущего кристаллита малого размера количество рёбер, а равно как и количество граней, по периметру которых образуются рёбра, должно быть лимитировано. Поэтому рассматривались формы кристаллитов, содержащие от 4 до 8 граней, по 1-4

грани поверхности и интерфейсов. При этом сравнения энергии кристаллитов производились только между формами с одинаковой конфигурацией граней, например с 3 поверхностными и 4 интерфейсными. Для краткости в дальнейшем такие конфигурации обозначались $Ns + Mi$: первое число в такой записи соответствует свободной поверхности, а второе — числу границ раздела фаз α -FeSi₂ и Si. Например, конфигурация с 3 поверхностными и 4 интерфейсными гранями обозначалась 3s+4i.

Исходя из предложенной модели, для рассматриваемых ориентационных соотношений, т.е. наборов совместимых интерфейсных и поверхностных плоскостей, были найдены формы кристаллитов с наименьшей энергией E_{shape} заданной $Ns + Mi$ конфигурации. Форма кристаллита задаётся набором ограничивающих плоскостей (здесь и далее - огранкой) и соответствующими им расстояниями от этой плоскости до центра — условной точки внутри многогранника. Если в наборе \mathfrak{N} поверхностных граней и \mathfrak{M} — интерфейсных, то перебиралось полное число комбинаций $\binom{\mathfrak{N}}{N} \cdot \binom{\mathfrak{M}}{M}$, и для каждой из них, если она соответствовала граням, образующим замкнутый многогранник, минимизировалась функция полной энергии E_{shape} от расстояний при условии постоянного объёма. Минимизация производилась простым методом симплексов, а именно алгоритмом Нелдера—Мида [154]. В дальнейшем, минимальные по энергии огранки кристаллитов из разных наборов сравнивались между собой, из чего делался вывод о том, какое кристаллографическое ориентационное соотношение будет преобладать в растущей плёнке. Исходя из оптимальных огранок с конфигурацией $Ns + 1i$ находилось ориентационное соотношение для роста α -FeSi₂ без возможности прорастания вглубь подложки, а конфигурации $Ns + Mi$ — для случая высоких температур синтеза и вросших кристаллитов.

В дополнение, можно оценить критический размер островка, начиная с которого растущий кристаллит не может сменить кристаллографическую ориентацию. Для этого можно воспользоваться данными из экспериментов по росту плёнок FeSi₂ молекулярно-лучевой эпитаксией, а именно оценкой кинетики роста и времени образования характерного рисунка в дифракции быстрых электронов, например [12]. Известно, что картина рефлексов, характерных для FeSi₂ образуется уже при эффективных толщинах напылённого материала порядка монослоя, т.е. 2-3 Å. Соответственно, начиная с данного этапа кристаллографическая ориентация FeSi₂ уже определена, и количество напылённого материала соответствует критическому размеру. Если предположить, что расстояние меж-

ду островками при этом порядка 10 нм, т.е. напылённый материал собирается для образования FeSi_2 в одну точку с площадки радиусом 50 \AA , то критический объём кристаллита оказывается порядка 20 нм^3 .

4.4.2 Параметры модели

Для вычисления энергии кристаллита в рамках предложенной модели необходимо знать величины удельных поверхностных энергий, интерфейсные энергии и, ещё, определить эффективную удельную поверхностную энергию ступеньки. Как было сказано выше, удельная энергия границ раздела фаз $\gamma_{interface}$ была вычислена исходя из известной для каждого типа интерфейса доли близкосовпадающих узлов R с помощью построенной ранее регрессии (см. рисунок 4.1d).

Для вычисления удельной поверхностной энергии был произведён поиск наиболее выгодных атомных конфигураций каждой рассмотренной поверхности. Для этого использовались расчеты тонких пластин силицида, а удельная энергия поверхности определялась как:

$$\gamma_{surface} = (E_{slab} - n_{f.u.}\mu_{\text{FeSi}_2} - n_{\text{Si}}\mu_{\text{Si}})/S, \quad (4.4)$$

где E_{slab} - полная энергия пластины, содержащей $n_{f.u.}$ FeSi_2 , n_{Si} - количество избыточных / отсутствующих атомов кремния, μ_{FeSi_2} и $\mu_{f.u.}$ - объемные энергии на формульную единицу в FeSi_2 и кремнии соответственно, S - общая площадь поверхности.

Поиск наиболее энергетически выгодных конфигураций поверхности основывался на использовании атомных плоскостей кристалла, в качестве терминирующих плоскостей поверхности, и дополнительных атомов. Существует 2 разных варианта терминирующих плоскостей для поверхности (100), 1 вариант для (110) и по 3 варианта для поверхностей (001), (101) и (111). Для каждого варианта были дополнительно рассчитаны различные конфигурации адатомов Fe или Si (до трёх монослоёв адатомов). Среди всех комбинаций терминирующих плоскостей и положений адатомов была найдена самая энергетически низкая конфигурация.

Наиболее энергетически выгодные атомные конфигурации: поверхности FeSi₂ (001), (100) и (111) показаны на рисунке 4.8. Соответствующие поверхностные энергии составляют 8,23, 9,13 и 9,54 эВ/нм², соответственно. Поверхностные энергии для Si(110) Si(101) составляют 11,93 и 10,85 эВ/нм².

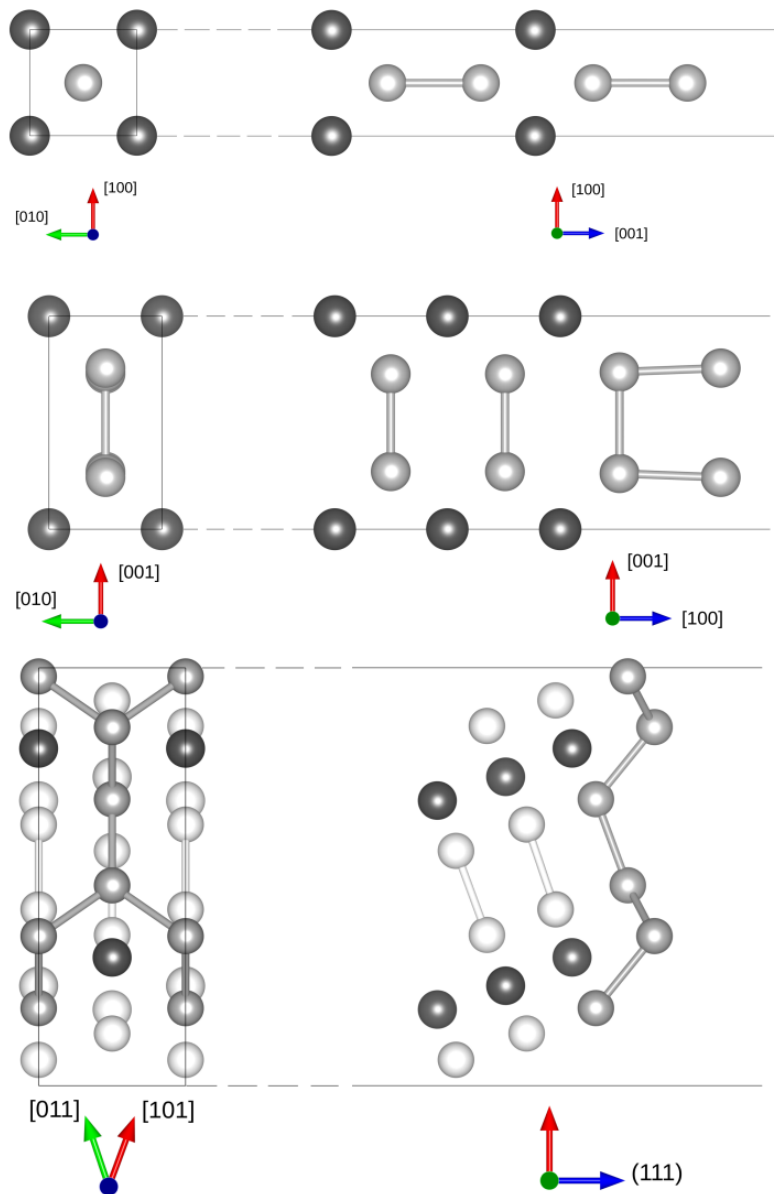


Рисунок 4.8 — Наиболее энергетически выгодные атомные конфигурации: поверхности α -FeSi₂ (001), (100) и (111). Атомы железа – тёмные, кремния – светлые.

Следует отметить, что в данных конфигурациях по меньшей мере два атомных слоя кремния покрывают подповерхностные атомы железа. Присутствие Fe на поверхности или даже в ближайшем подповерхностном слое увеличивает поверхностную энергию на несколько эВ/нм². Также стоит сказать, что поверхность (001) не имеет реконструкции или адатомов, поэтому дальнейший

рост в этом направлении может быть достигнут путем простого осаждения новых атомов на поверхность. При этом рост кристалла в других направлениях требует диффузии атомов через слой адатомов — это может привести к более высоким темпам роста в направлении (001). Несмотря на то, что это обстоятельство не может влиять на равновесное распределение площадей граней, стоит помнить, что в условиях высокой скорости напыления материала преимущественная огранка может поменяться.

В случае, если температура синтеза оказывается недостаточной для преодоления атомами кремния диффузионных барьеров выхода из подложки или проникновения атомов железа под поверхность, островки растущей фазы образуют интерфейсную плоскость строго параллельную поверхности подложки. Однако при более высоких температурах, когда происходит вращение кристаллитов под поверхность, образуется ряд других интерфейсных граней, находящихся под разными углами к плоскости подложки и к поверхностям. При этом линии пересечения плоскостей, соответствующих поверхностным и интерфейсным граням, не обязательно лежат параллельно подложке, вследствие чего граница, разделяющая надповерхностную и вросшую части кристаллита, не может быть плоской. Для совмещения формы вросшего кристаллита с подложкой вдоль рёбер, образованных интерфейсными и поверхностными гранями, происходит вытравливание материала подложки, и образуется ступенька (см. рисунок 4.7, слева), которая позволяет поверхностной грани оставаться свободной от материала подложки, а интерфейсной грани — оставаться под поверхностью. Боковая поверхность такой ступеньки, т.е. поверхность кремния ($hk0$) в случае подложки Si(001), должна вносить вклад в энергию такой конфигурации кристаллита. Тут также стоит отметить, что энергетически выгодным будет «сглаживание» прямого угла такой ступеньки путём образование низкоэнергетических поверхностей, наклонных (а не вертикальных) к плоскости подложки, например Si(111) вместо Si(110).

Величины поверхностных энергий для трёх низкоиндексных плоскостей Si(001), Si(110) и Si(111) хорошо известны [155; 156]. Экспериментально определённые величины и рассчитанные в DFT (в данной работе и в литературе) находятся в хорошем согласии и равняются 8,5, 8,9 и 7,7 эВ/нм², соответственно. Учитывая, что участок ступеньки с произвольными индексами ($hk0$) можно заменить двумя участками ступенек (100) и (110), в качестве энергии боковой поверхности γ_{step} для вертикальных ступенек использовались оценки от 8 до

10 эВ/нм². Для наклонных ступенек эффективная величина γ_{step} падает до $\approx 4,2$ эВ/нм², и данный случай был рассмотрен в рамках отдельного расчёта.

4.4.3 Результаты поиска оптимальных огранок кристаллитов

Используя предложенную модель, был произведён поиск огранок кристаллитов с наименьшей поверхностной энергией E_{shape} для ориентационных соотношений $\alpha\text{-FeSi}_2(111)//\text{Si}(001)$ (здесь и далее — НР(111)) и $\alpha\text{-FeSi}_2(001)//\text{Si}(001)$ (здесь и далее — НР(001)). Поскольку в модели заложено несколько параметров, которые трудно определить точно из имеющихся экспериментальных и теоретических данных, такие как удельная энергия боковой поверхности γ_{step} и конфигурация поверхностных и интерфейсных граней $Ns + Mi$, был произведён ряд расчётов с различными оценками данных параметров. Результаты представлены в таблице 3. Кроме этого, для сравнения двух кристаллографических ориентаций, в таблице приведена величина Δ — разность энергии наиболее оптимального кристаллита с ориентации НР(111) и энергией наиболее оптимального кристаллита с ориентацией НР(001). Соответственно, положительные значения Δ означают то, что более предпочтительным является рост кристаллитов с ориентацией кристаллической решётки $\alpha\text{-FeSi}_2(001)//\text{Si}(001)$, а отрицательные значения Δ — предпочтительной оказывается рост с ориентацией $\alpha\text{-FeSi}_2(111)//\text{Si}(001)$.

Формы огранок, соответствующие минимуму энергий в различных конфигурациях, представлены на рисунках 4.9 и 4.10.

В первую очередь стоит обратить внимание на нижнюю часть таблицы 3, где представлены результаты расчётов в случае образования только одного интерфейса с подложкой, т.е. без возможности вставания. В этом случае энергия кристаллитов с ориентацией НР(001) оказывается на 10-20 % ниже, чем НР(111). Такой режим роста можно ожидать при невысоких температурах синтеза, когда атомы напыляемого вещества не могут часто преодолевать барьеры проникновения под поверхность Si(001), и фаза FeSi₂ растёт полностью над ней. Это согласуется с наблюдаемым при 500 °С росте $\alpha\text{-FeSi}_2(001)//\text{Si}(001)$ [133].

Однако при повышении температуры появляется возможность прорастания вглубь подложки, и равновесие смещается в сторону кристаллитов с

Таблица 3 — Минимальные значения энергии E_{shape} для огранок различной конфигурации. Все значения перенормированы на объём 20 нм^3 и приведены в эВ.

| Конфигурация $N_s + M_i$ | НР(001) | НР(111) | Δ |
|--|---------|---------|----------|
| При значении $\gamma_{step} = 4.2 \text{ эВ/нм}^2$ | | | |
| 3s+3i | 374,83 | 379,75 | 4,92 |
| 3s+4i | 356,42 | 354,32 | -2,10 |
| 4s+3i | 356,20 | 342,66 | -13,54 |
| 4s+4i | 347,25 | 319,17 | -28,08 |
| При значении $\gamma_{step} = 8 \text{ эВ/нм}^2$ | | | |
| 3s+3i | 407,58 | 384,68 | -22,90 |
| 3s+4i | 366,58 | 367,52 | 0,94 |
| 4s+3i | 356,56 | 356,52 | -0,04 |
| 4s+4i | 347,25 | 319,18 | -28,07 |
| При значении $\gamma_{step} = 10 \text{ эВ/нм}^2$ | | | |
| 3s+3i | 408,11 | 384,68 | -23,44 |
| 3s+4i | 366,86 | 367,50 | 0,64 |
| 4s+3i | 356,56 | 363,38 | 6,83 |
| 4s+4i | 347,25 | 319,37 | -27,88 |
| Без вращаения (γ_{step} не имеет значения) | | | |
| 3s+1i | 417,54 | 452,07 | 34,53 |
| 4s+1i | 357,00 | 417,51 | 60,51 |
| 5s+1i | 315,62 | 403,18 | 87,56 |

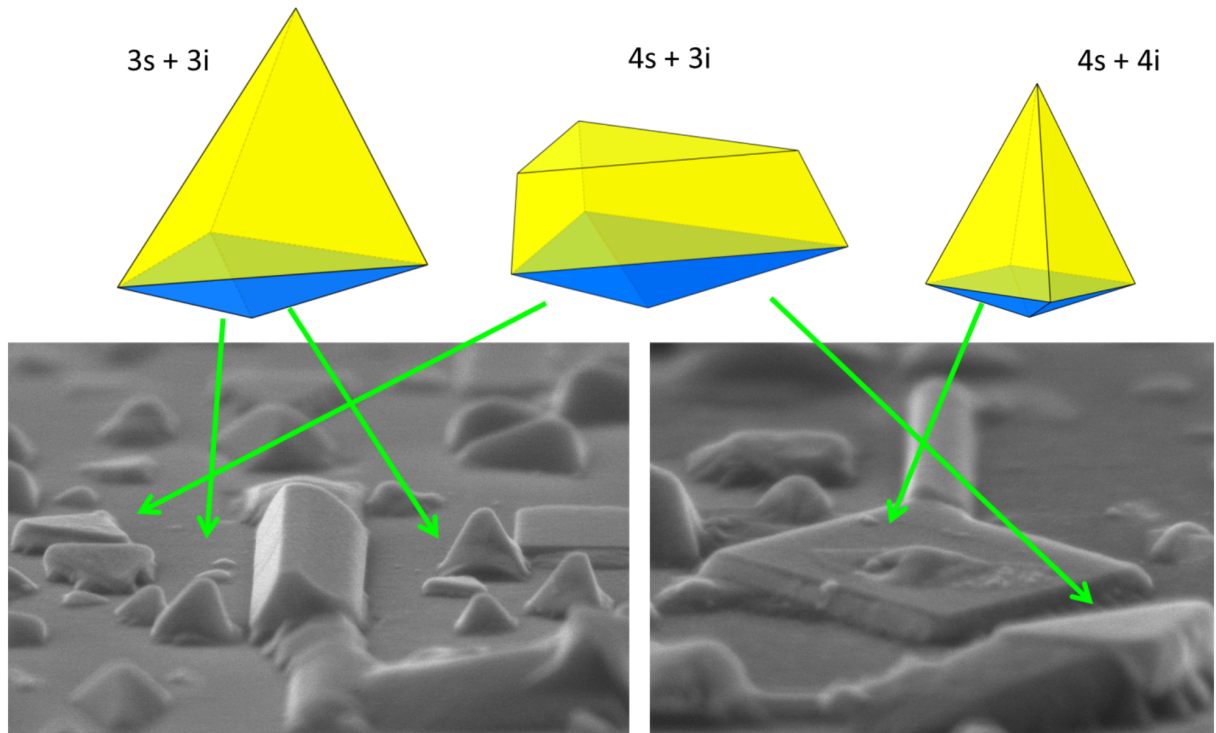


Рисунок 4.9 — Наиболее энергетически выгодные огранки кристаллитов с ориентацией $\alpha\text{-FeSi}_2(001)\parallel\text{Si}(001)$ и конфигурациями $3s+3i$, $4s+3i$, $4s+4i$. Для сравнения приведены SEM-микротографии $\alpha\text{-FeSi}_2$, выращенного на $\text{Si}(001)$.

ориентацией $\text{HP}(111)$. При $\gamma_{step} = 4.2 \text{ эВ/нм}^2$ кристаллиты $\text{HP}(001)$ могут быть немного выгоднее по энергии только при конфигурации $3s+3i$. Однако для дальнейших конфигураций минимум энергии переходит к ориентации $\alpha\text{-FeSi}_2(111)\parallel\text{Si}(001)$, причём разница между энергиями наиболее выгодных огранок двух ориентаций растёт по мере увеличения числа граней. Для $\gamma_{step} = 8\text{-}10 \text{ эВ/нм}^2$ конфигурация $3s+3i$ ниже по энергии при ориентации $\text{HP}(111)$, а конфигурации с семью гранями оказываются примерно одинаковыми.

Во всех случаях, при огранке конфигурации $4s+4i$ кристаллиты, соответствующие ориентации $\alpha\text{-FeSi}_2(111)\parallel\text{Si}(001)$, 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 $i.1 \alpha\text{-FeSi}_2(112)\parallel\text{Si}(111)$, который имеет минимально возможную энергию. В результате образования этой грани плоскость $\alpha\text{-FeSi}_2(111)$ ориентируется параллельно плоскости подложки $\text{Si}(001)$.

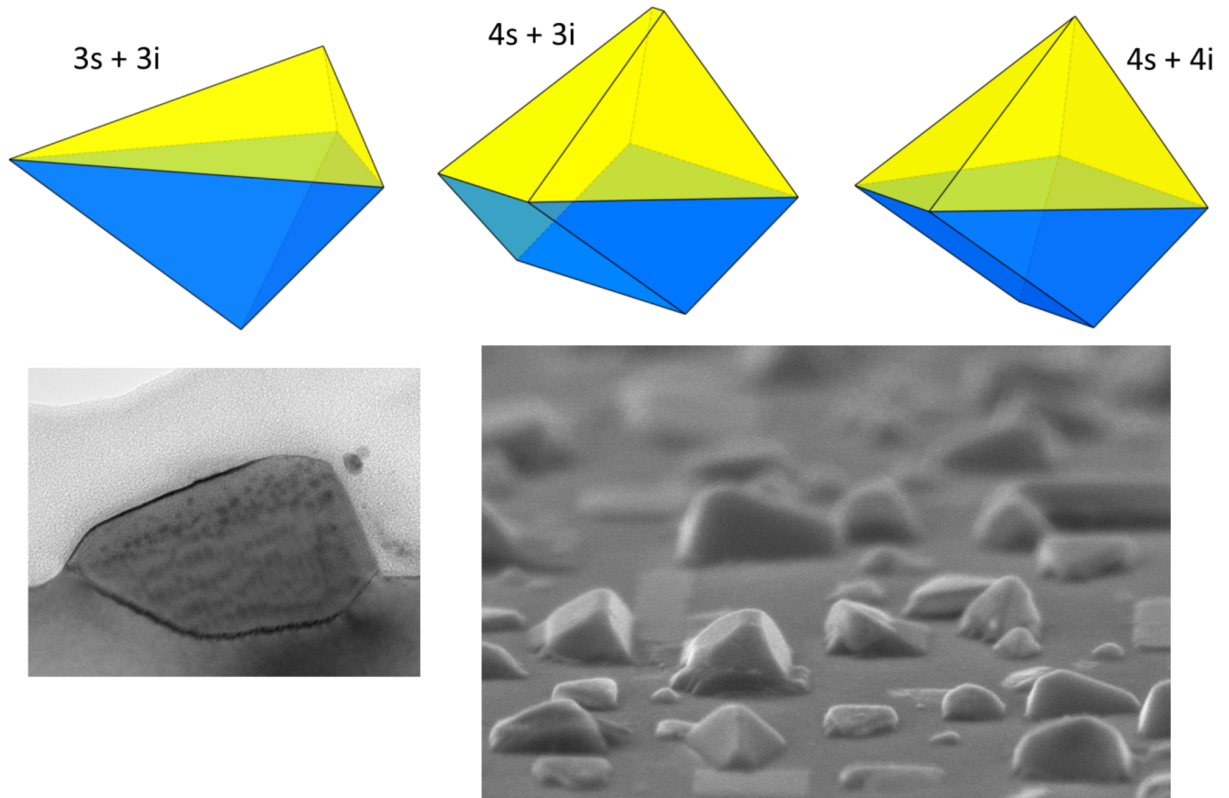


Рисунок 4.10 — Наиболее энергетически выгодные огранки кристаллитов с ориентацией $\alpha\text{-FeSi}_2(111)//\text{Si}(001)$ и конфигурациями $3s+3i$, $4s+3i$, $4s+4i$. Для сравнения приведены SEM-микротографии $\alpha\text{-FeSi}_2$, выращенного на $\text{Si}(001)$.

В целом, как видно из рисунков 4.9 и 4.10, 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.

4.4.4 Влияние золота как сурфактанта на огранку и ориентацию $\alpha\text{-FeSi}_2$ на $\text{Si}(001)$

В дополнение к свободным поверхностям, т.е. границам раздела $\alpha\text{-FeSi}_2$ с вакуумом, был рассмотрен вариант, соответствующий синтезу $\alpha\text{-FeSi}_2$ на подложках $\text{Si}(001)$ с предварительно нанесённым слоем золота в качестве сурфактанта, т.е. с границами раздела фаз $\alpha\text{-FeSi}_2$ и Au. Обычно добавление сурфактанта на поверхность подложки может существенно уменьшить размер островков и даже перевести рост в послойный режим, тем самым снизить шерохова-

тость плёнок, получаемых методом молекулярно-лучевой эпитаксии, благодаря повышению барьеров диффузии, а также снижению удельных поверхностных энергий растущей фазы и подложки [157]. В случае роста α -FeSi₂ под слоем золота, термодинамическое равновесие различных форм кристаллитов может меняться вследствие изменения энергии их поверхности. Однако точное вычисление новых значений в рамках DFT на практике крайне затруднительно. Поскольку добавление второй фазы, состоящей из третьего типа атомов, существенно увеличивает количество возможных комбинаций реконструкции атомной структуры на межфазной границе и вычислительную сложность расчётов.

Чтобы обойти вычислительные ограничения и выяснить влияние сурфактанта на кристаллографическую ориентацию растущих плёнок дисилицида были рассмотрены две гипотетические ситуации. Во-первых, ситуация, в которой поверхностные энергии всех плоскостей α -FeSi₂ при добавлении золота уменьшаются на одинаковую величину. Во-вторых, возможность выравнивания всех поверхностных энергий к одинаковой величине. При этом в обоих случаях результаты качественно совпали, при условии что значения поверхностных энергий уменьшаются при добавлении золота.

Для определения характерных величин изменения γ_i , были рассчитаны энергии границы раздела фаз α -FeSi₂ и Au по плоскостям силицида (001) и (111): 4,36 и 4,18 эВ/нм², соответственно. Таким образом, добавление золота способно понизить поверхностные энергии примерно на 5 эВ/нм² (применительно к первой ситуации) или до значения 4 эВ/нм² (применительно ко второй ситуации). В дальнейшем было обнаружено, что такого понижения достаточно, чтобы сменить морфологию и кристаллографическую ориентацию α -FeSi₂. Для этого был произведён поиск оптимальных огранок в системе, где все поверхностные энергии, включая поверхностные энергии кремния, определяющие γ_{hole} и γ_{step} , были уменьшены на константу, 5 эВ/нм² — результаты представлены в таблице 4. В качестве проверки того, насколько чувствительны качественные выводы о предпочтительности огранок с определённой кристаллографической ориентацией α -FeSi₂ к выбору этой константы, аналогичный поиск был сделан при понижении энергий на константу равную 3 эВ/нм² (см. таблицу 5). Также, были рассмотрены варианты вертикальных и наклонных стенок углубления по периметру кристаллита: $\gamma_{step}^{(0)} = 8$ и $\gamma_{step}^{(0)} = 4.2$ эВ/нм², соответственно.

Исходя из таблицы 4, минимальной энергией во всех случаях обладают кристаллиты с ориентацией α -FeSi₂(001)//Si(001), причём разница в энергиях

Таблица 4 — Минимальные значения энергии E_{shape} для огранок различной конфигурации для случая роста под слоем золота: все поверхностные энергии на 5 эВ/нм² ниже соответствующих значений без золота. Все значения перенормированы на объём 20 нм³ и приведены в эВ.

| Конфигурация $N_s + M_i$ | НР(001) | НР(111) | Δ |
|--|---------|---------|----------|
| При $\gamma_{step}^{(0)} = 4.2$ эВ/нм ² | | | |
| 3s+3i | 268,22 | 302,41 | 34,19 |
| 3s+4i | 268,22 | 293,48 | 25,27 |
| 4s+3i | 232,52 | 272,42 | 39,90 |
| 4s+4i | 232,52 | 270,50 | 37,98 |
| При $\gamma_{step}^{(0)} = 8$ эВ/нм ² | | | |
| 3s+3i | 268,36 | 307,69 | 39,33 |
| 3s+4i | 268,36 | 298,24 | 29,88 |
| 4s+3i | 232,52 | 277,19 | 44,67 |
| 4s+4i | 232,52 | 273,00 | 40,48 |

Таблица 5 — Минимальные значения энергии E_{shape} для огранок различной конфигурации для случая роста под слоем золота: все поверхностные энергии на 3 эВ/нм² ниже соответствующих значений без золота. Все значения перенормированы на объём 20 нм³ и приведены в эВ.

| Конфигурация $N_s + M_i$ | НР(001) | НР(111) | Δ |
|--|---------|---------|----------|
| При $\gamma_{step}^{(0)} = 8$ эВ/нм ² | | | |
| 3s+3i | 343,79 | 351,33 | 7,55 |
| 3s+4i | 338,42 | 333,70 | -4,72 |
| 4s+3i | 286,31 | 310,70 | 24,39 |
| 4s+4i | 283,46 | 292,44 | 8,98 |

между НР(001) и НР(111) оказывается больше, чем при росте без золота. В случае, когда эффект от добавления сурфактанта понижен и поверхностные энергии изменяются всего на 3 эВ/нм², большая часть конфигураций также остаётся с ориентацией НР(001), за исключением варианта 3s+4i, где кристаллиты α -FeSi₂(111)//Si(001) оказываются немного выгоднее.

Для проверки второго предположения, при котором все поверхностные энергии, включая поверхностные энергии кремния, определяющие γ_{hole} и γ_{step} , уменьшаются до одинакового значения, 4 эВ/нм², был произведён поиск оптимальных огранок при таких условиях. Также как и в рамках предыдущего предположения, для проверки того, насколько чувствительны качественные выводы к выбору новой величины поверхностных энергий, аналогичный поиск был сделан значения равного 6 эВ/нм². Результаты представлены в таблицах 6 и 7.

Таблица 6 — Минимальные значения энергии E_{shape} для огранок различной конфигурации для случая роста под слоем золота: все поверхностные энергии становятся равны 4 эВ/нм². Все значения перенормированы на объём 20 нм³ и приведены в эВ.

| Конфигурация $N_s + M_i$ | НР(001) | НР(111) | Δ |
|--|---------|---------|----------|
| При $\gamma_{step}^{(0)} = 4.2$ эВ/нм ² | | | |
| 3s+3i | 243,54 | 263,32 | 19,77 |
| 3s+4i | 243,54 | 260,95 | 17,41 |
| 4s+3i | 208,41 | 234,90 | 26,49 |
| 4s+4i | 208,41 | 234,90 | 26,49 |
| При $\gamma_{step}^{(0)} = 8$ эВ/нм ² | | | |
| 3s+3i | 243,54 | 281,92 | 38,37 |
| 3s+4i | 243,54 | 278,20 | 34,66 |
| 4s+3i | 208,41 | 249,25 | 40,83 |
| 4s+4i | 208,41 | 247,86 | 39,44 |

В рамках предположения о выравнивании удельных энергий поверхностей разной ориентации, кристаллиты НР(001) оказываются всегда значительно ниже по энергии, чем НР(111). При этом стоит отметить, что для конфигураций с четырьмя поверхностными гранями имеет место смещение минимума энер-

Таблица 7 — Минимальные значения энергии E_{shape} для огранок различной конфигурации для случая роста под слоем золота: все поверхностные энергии становятся равны 6 эВ/нм^2 . Все значения перенормированы на объём 20 нм^3 и приведены в эВ.

| Конфигурация $N_s + M_i$ | НР(001) | НР(111) | Δ |
|---|---------|---------|----------|
| При $\gamma_{step}^{(0)} = 8 \text{ эВ/нм}^2$ | | | |
| 3s+3i | 294,33 | 330,81 | 36,47 |
| 3s+4i | 291,36 | 315,54 | 24,18 |
| 4s+3i | 260,12 | 296,85 | 36,73 |
| 4s+4i | 260,12 | 287,16 | 27,04 |

гии от вросших кристаллитов к эпитаксиальным островкам, имеющим плоский интерфейс, параллельный плоскости подложки Si(001).

Таким образом, можно сделать вывод о том, что использование сурфактанта, предварительно нанесённого на подложку Si(001), может менять форму растущих кристаллитов $\alpha\text{-FeSi}_2$, их кристаллографическую ориентацию, а следовательно — напряжение решётки, а также способность к вращению вглубь подложки. В результате, даже при высокой температуре синтеза плёнка меняет ориентацию с $\alpha\text{-FeSi}_2(111)//\text{Si}(001)$ на $\alpha\text{-FeSi}_2(001)//\text{Si}(001)$, что может оказаться полезным для решения других технологических задач. Например, если учесть, что бета-фаза может образовывать с такой плёнкой интерфейс с $R = 1, i.7 \beta(100)\|\alpha(001)$ (см. таблицу 2), и напряжением, меньше чем между $\beta\text{-FeSi}_2$ и Si, то такая плёнка может использоваться как буферный слой для роста более качественной полупроводниковой фазы [11].

Данные выводы подтверждаются экспериментальными работами [17; 128; 158], 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.

4.5 Выводы по главе

В рамках квазигармонического приближения методом функционала плотности рассчитаны коэффициенты теплового расширения для кристаллического кремния и силицидов: α -, β - и метастабильной фазы γ -FeSi₂. С помощью температурных зависимостей величин несоответствия параметров решёток силицид/кремний, рассчитанных на их основе, объяснена смена эпитаксиальной фазы дисилицида, растущей на поверхности Si(001), при изменении температуры синтеза.

Определены наиболее энергетически выгодные конфигурации поверхностей α -FeSi₂ (001), (100) и (111) и предложена модель огранки зародыша фазы α -FeSi₂ при росте на Si(001). Выявлено влияние поверхностной энергий на выбор предпочтительной ориентации поликристаллических плёнок альфа силицида железа.

Глава 5. Молекулярно-динамическое моделирование проникновения лития в кремний через поверхность (001)

Моделирование диффузии атомов лития в кремнии является актуальной темой для исследований с точки зрения последующего применения данного материала в литий-ионных материалах высокой ёмкости. Для решения этой задачи, в настоящей главе представлен новый межатомный потенциал, способный описывать взаимодействие атомов Si и Li без длительных квантово-химических расчётов. Сначала производится параметризации потенциала при помощи полученных из DFT данных о взаимодействии атомов в системах Si-Li. Затем полученный потенциал используется для молекулярно-динамического моделирования проникновения атомов лития через поверхность (001) кремния. Проведённые расчёты помогают пролить свет на особенности процесса диффузии и механизмы образования чёткой границы между чистым кристаллом кремния и насыщенной литием фазой.

5.1 Параметризация потенциала ADP

В модели потенциала с угловой зависимостью (Angular Dependent Potential, ADP) полная энергия системы задаётся через сумму вкладов от каждого атома, вычисляемых следующим образом [109]:

$$U = \sum_i E_i = \sum_i \left\{ F_\alpha \left(\sum_{j \neq i} \rho_\beta(r_{ij}) \right) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \varphi_{\alpha\beta}(r_{ij}) + \frac{1}{2} \sum_s (\mu_i^s)^2 + \left(\frac{1}{2} \sum_{s,t} (\lambda_i^{st})^2 - \frac{1}{6} \nu_i^2 \right) \right\} \quad (5.1)$$

$$\mu_i^s = \sum_{j \neq i} u_{\alpha\beta}(r_{ij}) r_{ij}^{\vec{s}} \quad (5.2)$$

$$\lambda_i^{st} = \sum_{j \neq i} w_{\alpha\beta}(r_{ij}) r_{ij}^{\vec{s}} r_{ij}^{\vec{t}} \quad (5.3)$$

$$\nu_i = \sum_s \lambda_i^{ss} \quad (5.4)$$

Чтобы задать потенциал в рамках модели ADP для описания моноатомных систем (например, Si), требуется определить 3 функции из EAM — $\rho_{Si}(r)$, $F_{Si}(\rho)$, $\varphi_{Si-Si}(r)$, — и 2 функции из ADP — $u_{Si-Si}(r)$ и $w_{Si-Si}(r)$ — всего 5 функций. Для описания бинарных систем, включающие атомы Si и Li, требуются 13 функций: по 5 для описания взаимодействия между атомами одного вида, и ещё 3 — между разными: $\varphi_{Si-Li}(r)$, $u_{Si-Li}(r)$ и $w_{Si-Li}(r)$. Также требуется определить соотношение между масштабами плотности в $\rho_{Si}(r)$ и $\rho_{Li}(r)$.

В данной работе искомые функции представлялись в как можно более общем виде, чтобы дать алгоритму подгонки большую свободу. В качестве аналитического выражения были выбраны следующие функции:

$$F(\rho) = (a_{0F} + a_{1F}\rho + a_{2F}\rho^2 + a_{3F}\rho^3 + a_{4F}\rho^4) \exp(b_F\rho^2) - a_{0F} \quad (5.5)$$

$$\rho(r) = (a_{0\rho} + a_{1\rho}r + a_{2\rho}r^2 + a_{3\rho}r^3 + a_{4\rho}r^4) \exp(b_\rho r^2) \quad (5.6)$$

$$\varphi(r) = (a_{0\varphi} + a_{1\varphi}r + a_{2\varphi}r^2 + a_{3\varphi}r^3 + a_{4\varphi}r^4) \exp(b_\varphi r^2) - \frac{p}{r^6} \quad (5.7)$$

$$u(r) = (a_{0u} + a_{1u}r + a_{2u}r^2 + a_{3u}r^3 + a_{4u}r^4) \exp(b_u r^2) \quad (5.8)$$

$$w(r) = (a_{0w} + a_{1w}r + a_{2w}r^2 + a_{3w}r^3 + a_{4w}r^4) \exp(b_w r^2) \quad (5.9)$$

где $\{a\}$, $\{b\}$ и p_φ — подгоняемые параметры

Данный вид функций был выбран по следующим соображениям:

- наличие многочлена четвёртой степени позволяет довольно гибко подгонять общую форму функции
- функция может иметь, как минимум, три особые точки
- экспоненциальный множитель обеспечивает быстрое затухание функции, если такое поведение «выгодно» для потенциала
- наличие слагаемого с r^{-6} в парном потенциале $\varphi(r)$, делает его похожим на потенциал Леннарда-Джонса или, принимая во внимание наличие экспоненты, на потенциал Букингема

Однако необходимо заметить, что не все из параметров $\{a\}$ являются независимыми, поскольку данные функции имеют некоторые ограничения. Например, на $\rho(r)$, $\varphi(r)$, $u(r)$ и $w(r)$ накладываются граничные условия: эти функции должны быть равны нулю при $r \geq R_{cut}$, где R_{cut} — радиус обрезания. Таким образом потенциал делается короткодействующим, что позволяет существенно снизить затраты ресурсов на проведение расчётов. Также, из физических соображений следует, что $F(0)=0$, т.е. в отсутствии окружающей атом плотности энергия погружения равна нулю.

Кроме этого, потенциалы в рамках модели ЕАМ инвариантны относительно следующих преобразований [159]:

- $F(\rho) \rightarrow F(\rho) + C \cdot \rho$ совместно с $\varphi(r) \rightarrow \varphi(r) + 2C \cdot \rho(r)$;
- $F(\rho) \rightarrow F(\rho/C)$ совместно с $\rho(r) \rightarrow \cdot \rho(r)$;

Таким образом, на искомые функции накладывались дополнительные ограничения, чтобы избежать заведомо нефизичных результатов и неопределённости в наборе параметров $\{a\}$:

- $F(0) = 0$ (учтено в виде функции (5.5)),
- $F'(0.5) = 0$ (исключает первое преобразование),
- $\rho(R_{S_i-S_i}) = 0.13$ (исключает второе преобразование),
- $\rho(R_{cut}) = 0$,
- $\varphi(R_{cut}) = 0$,
- $u(R_{cut}) = 0$,
- $w(R_{cut}) = 0$,

В результате, всего в представлении 13 функций использовалось 67 подгоночных параметров.

Отдельно стоит отметить, что значение R_{cut} было выбрано исходя из обычных рекомендаций для моделей ЕАМ — расстояние между третьими и четвёртыми ближайшими соседями в идеальном кристалле. Для кремния данная величина составляет 4,9 Å. Уменьшение радиуса обрезания приводит к тому, что в модели погружённого атома теряется часть информации о локальном окружении атома, что ограничивает возможности потенциала. Увеличение радиуса обрезания, с одной стороны, может привести к улучшению качества потенциала, но с другой стороны, увеличивает количество соседей атома, а значит и количество вычислений, необходимых для расчета структур.

В рамках данной работы, рассматривался вариант потенциала с радиусом обрезания 5,3 Å. Разница в уровне ошибок в силах, для этого потенциала, и потенциала с $R_{cut} = 4,9$ Å составила менее 1 %, в связи с чем был сделан вывод о нецелесообразности увеличения радиуса обрезания. Потенциал был также протестирован на возможность уменьшения радиуса обрезания до 4,5 Å. При этом ошибки в силах возросли чуть более чем на 2,5 %.

5.2 Подгонка параметров потенциала

Как было отмечено ранее, эмпирические потенциалы для кремния, параметры которых были подогнаны под макроскопические свойства кристалла (аморфного или жидкого кремния), не могут описать динамику отдельных атомов, в частности силы, действующие на них, и энергии различных дефектных структур [107]. В 1994 г. Эрколесси и Адамс предложили метод соответствия сил (force-matching method) [160], который заключается в том, что параметры потенциалов находятся таким образом, чтобы силы и/или энергии, рассчитанные с помощью этих потенциалов, соответствовали силам и/или энергиям, полученным из расчётов более точными методами, например с помощью DFT.

Предполагается, что подогнанный таким образом потенциал будет с большей точностью описывать структуры подобные эталонным, а структуры, сильно отличающиеся от них — с меньшей. Исходя из этого предположения, рекомендуется использовать как можно больше различных типов структур, интересных с точки зрения практического применения.

Для разработки потенциалов в данной работе были созданы наборы структур, в которых энергии связи и силы, действующие на атомы, были рассчитаны с помощью DFT. Рассчитанные для них значения сил и энергий были взяты в качестве эталонных для подгонки параметров потенциала. В наборы было решено включить структуры следующих типов:

- в набор для подгонки потенциала кремния:
 - суперячейка ($2 \times 2 \times 2$ элементарные ячейки) кристалла с 1 вакансией ($\text{Si}_{63 \text{ vac}}$);
 - псевдоаморфный кремний (a — Si_{189});
 - сферические нанокластеры из 75 и 160 атомов (Si_{75} и Si_{160});
 - кристалл ($2 \times 2 \times 2$) под деформацией, продольной и сдвиговой ($\text{Si}_{64 \text{ deform}}$).
- в набор для подгонки потенциала лития:
 - суперячейка ($3 \times 3 \times 3$ элементарные ячейки) кристалла с 1 вакансией ($\text{Li}_{53 \text{ vac}}$);
 - сферические нанокластеры из 77 и 168 атомов (Li_{77} и Li_{168});
 - кристалл под деформацией, продольной и сдвиговой ($\text{Li}_{54 \text{ deform}}$).
- в набор для подгонки совместного потенциала кремний-литий:

- элементарная ячейка соединения $\text{Si}_4\text{Li}_{15}$ с 1 литиевой вакансией ($\text{Si}_{16}\text{Li}_{59}$);
- суперячейка ($2 \times 2 \times 2$ элементарные ячейки) кристалла кремния с 2 атомами замещёнными литием ($\text{Si}_{62}\text{Li}_2$);
- твёрдый аморфный раствор лития в кремнии $\text{Si}_{16}\text{Li}_{30}$;

Поскольку в основном состоянии силы, действующие на атомы, равны нулю, для каждого типа структур (кроме кристаллов с деформацией) была проведена молекулярная динамика с высокой температурой, в ходе которой атомы значительно отклонялись от своего положения равновесия. Для деформированных кристаллов кремния и лития, в которых атомы были изначально смещены, наоборот была проведена релаксация, при которой атомы постепенно приближались к положению равновесия. Поскольку для двух последовательных итераций молекулярной динамики или процесса релаксации положения атомов зачастую различаются незначительно, в эталонный набор бралась лишь каждая 5 итерация. Это позволило избежать большого числа атомов, локальное окружение которых отличается незначительно.

Все квантово-химические расчеты производились при помощи программного пакета VASP [136; 137], работающего в базисе плоских волн с периодическими граничными условиями. Использовался метод проектирования присоединённых плоских волн (projected augment plane wave method, PAW) [138], в качестве обменно-корреляционного функционала был выбран PBE [100] (обобщённое градиентное приближение, GGA). При расчёте сферических наночастиц в ячейке с периодическими граничными условиями дополнительно вводился вакуумный промежуток не менее 13 \AA между частицей и границей ячейки, чтобы исключить взаимодействие атомов через границу ячейки. В остальных случаях объём ячеек соответствовал равновесному.

В качестве меры расхождения результатов эмпирического потенциала и DFT использовалась величина среднеквадратичной ошибки:

$$\Delta F_{RMS} = \sqrt{\frac{\sum_i |\vec{F}_i^{ADP} - \vec{F}_i^{DFT}|^2}{N}} \quad (5.10)$$

где \vec{F}^{ADP} — сила, определяемая из расчётов тестируемым потенциалом, \vec{F}^{DFT} — соответствующая величина, рассчитанная в рамках DFT в пакете VASP. Данная величина сравнивалась со среднеквадратичным модулем сил во всех структурах эталонного набора. Соответственно определялась относительная средне-

квадратичная ошибка в силах:

$$\varepsilon_F = \sqrt{\frac{\sum_i \left| \vec{F}_i^{ADP} - \vec{F}_i^{DFT} \right|^2}{\sum_i \left| \vec{F}_i^{DFT} \right|^2}} \quad (5.11)$$

Среднеквадратичная ошибка в энергиях рассчитывалась аналогичным образом.

Поскольку параметры потенциала подгонялись из соображений минимизации среднеквадратичных ошибок в силах и в энергиях, была построена соответствующая целевая функция:

$$Z = \sum_i \left| \vec{F}_i^{ADP} - \vec{F}_i^{DFT} \right|^2 + k_{E-F} \sum_j \left| \vec{E}_j^{ADP} - \vec{E}_j^{DFT} \right|^2 \quad (5.12)$$

где k_{E-F} — коэффициент, вводимый для уравнивания вкладов от ошибок в силах и в энергиях. Подобная целевая функция соответствует методу взвешенных наименьших квадратов.

Таким образом, целевая функция Z (5.12) является функцией 67 переменных и использует наборы заранее рассчитанных в DFT значений в качестве внутренних параметров. Координаты глобального минимума функции Z через выражения (5.5—5.9) задают искомый межатомный потенциал,

Однако, целевая функция отличается большой размерностью, мультимодальностью (наличием огромного количества локальных минимумов) и сильной нелинейностью, что существенно осложняет задачу нахождения её минимума. Исходя из этого, было решено использовать двухэтапную схему оптимизации: сначала применялся, стохастический глобальный поиск с помощью эволюционного алгоритма, а затем градиентный локальный (алгоритм Левенберга-Марквардта). При этом, эволюционный алгоритм является более универсальным методом, не использующим особый вид целевой функции. Алгоритм Левенберга-Марквардта работает только для функций, являющихся суммами квадратов, и при этом может давать плохие результаты вдали от локального минимума.

Эволюционные алгоритмы базируются на коллективном обучающем процессе внутри популяции индивидуумов, каждый из которых представляет собой поисковую точку в пространстве допустимых решений данной задачи, а его выживаемость или приспособленность тем выше, чем ниже соответствующее значение целевой функции. Методологическая основа эволюционных алгоритмов зиждется на гипотезе селекции, которая в самом общем виде может быть

сформулирована так: чем выше приспособленность индивидуума, тем выше вероятность того, что в потомстве, полученном с его участием, признаки, определяющие приспособленность, будут выражены еще сильнее [161].

В общем виде работу эволюционного алгоритма можно представить следующим образом (см. рисунок 5.1):

1. Инициализировать случайным образом популяцию решений;
2. С помощью оператора селекции выбрать часть популяции (родителей) для порождения потомков;
3. Применить оператор скрещивания и получить потомков;
4. Новые решения (потомки) подвергаются мутации;
5. Формируется новая популяция: выбрать решения из родителей и потомков;
6. Повторять 2–5 пока не выполнится условие остановки.

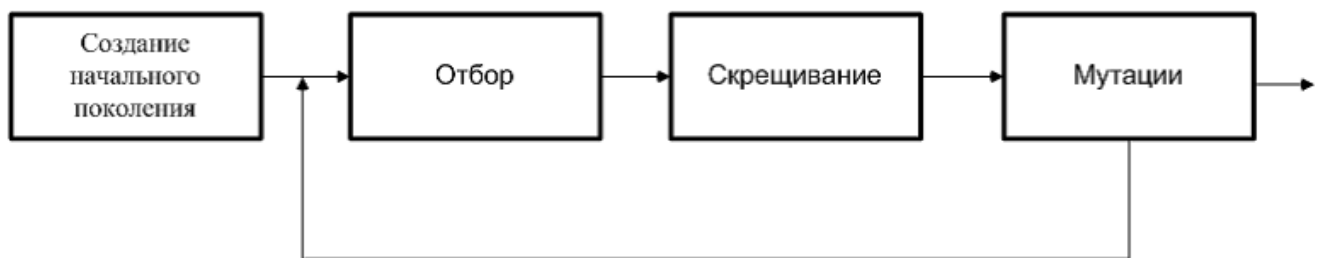


Рисунок 5.1 — Блок-схема работы эволюционного алгоритма.

В рамках данной работы применялись два равновероятных оператора скрещивания, производящих два новых решения-потомка из двух решений-родителей. Первый оператор совершал обмен значений, кодирующих одну из функций (5.5–5.9), между родителями («кроссинговер»). Второй оператор находил среднее между соответствующими значениями. Оператор мутации прибавлял к нескольким значениям нормально-распределённую случайную величину.

Поскольку эволюционные алгоритмы являются стохастическими, достижение минимума вообще, и глобального минимума в частности, не гарантировано. Для того чтобы убедиться в корректности работы процедуры поиска, используемый при оптимизации эволюционный алгоритм был исследован на стабильность получаемых результатов и скорость сходимости. Для этого алгоритм был запущен 5 раз при одинаковых входных данных и параметрах (за исключением затравки, используемой в генераторе случайных чисел). Все 5 раз алгоритм достиг критериев остановки на сравнимом уровне значений целевой

функции, после чего, в ходе работы алгоритма Левенберга-Марквардта, были получены схожие итоговые решения. Динамика значения наилучшего решения

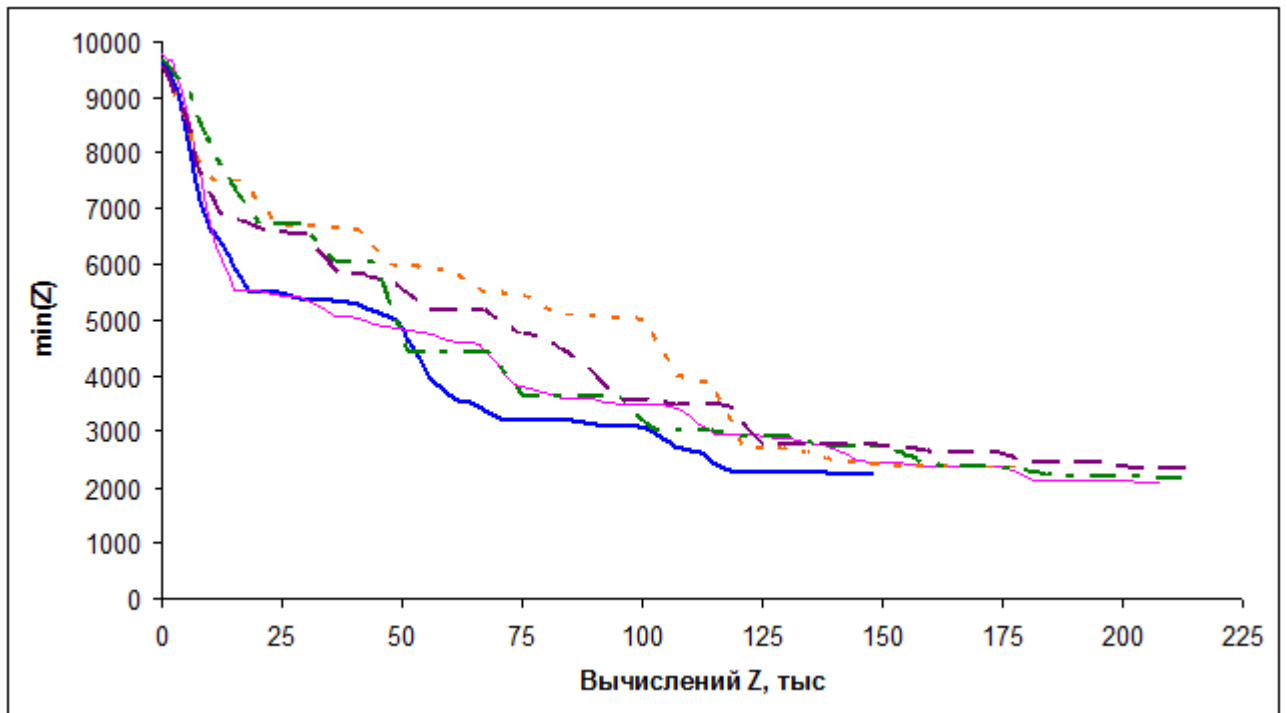


Рисунок 5.2 — График изменения невязки наилучшего решения от количества вычислений целевой функции для 5 запусков процедуры поиска.

$\min(Z)$ в процессе эволюционного поиска представлена на рисунке 5.2. Исходя из экспоненциального вида функции, можно предположить о наличии линейной скорости сходимости. Действительно, скорость изменения целевой функции с каждым шагом уменьшается как геометрическая прогрессия.

5.3 Свойства полученного потенциала

В результате нахождения глобального минимума целевой функции были определены параметры искомого межатомного потенциала. Окончательный вид функций потенциала представлен на рисунке 5.3. Результирующие величины ошибок в описании сил и энергий представлены в Таблице 8. Там же указаны соответствующие ошибки в описании эталонного набора структур из кремния при помощи потенциалов Стиллинджера-Вебера, Терсоффа и модели EDIP.

Также, на рисунке 5.4 представлено сравнение энергий, рассчитанных с помощью DFT и с помощью эмпирических потенциалов ADP и SW. На рисун-

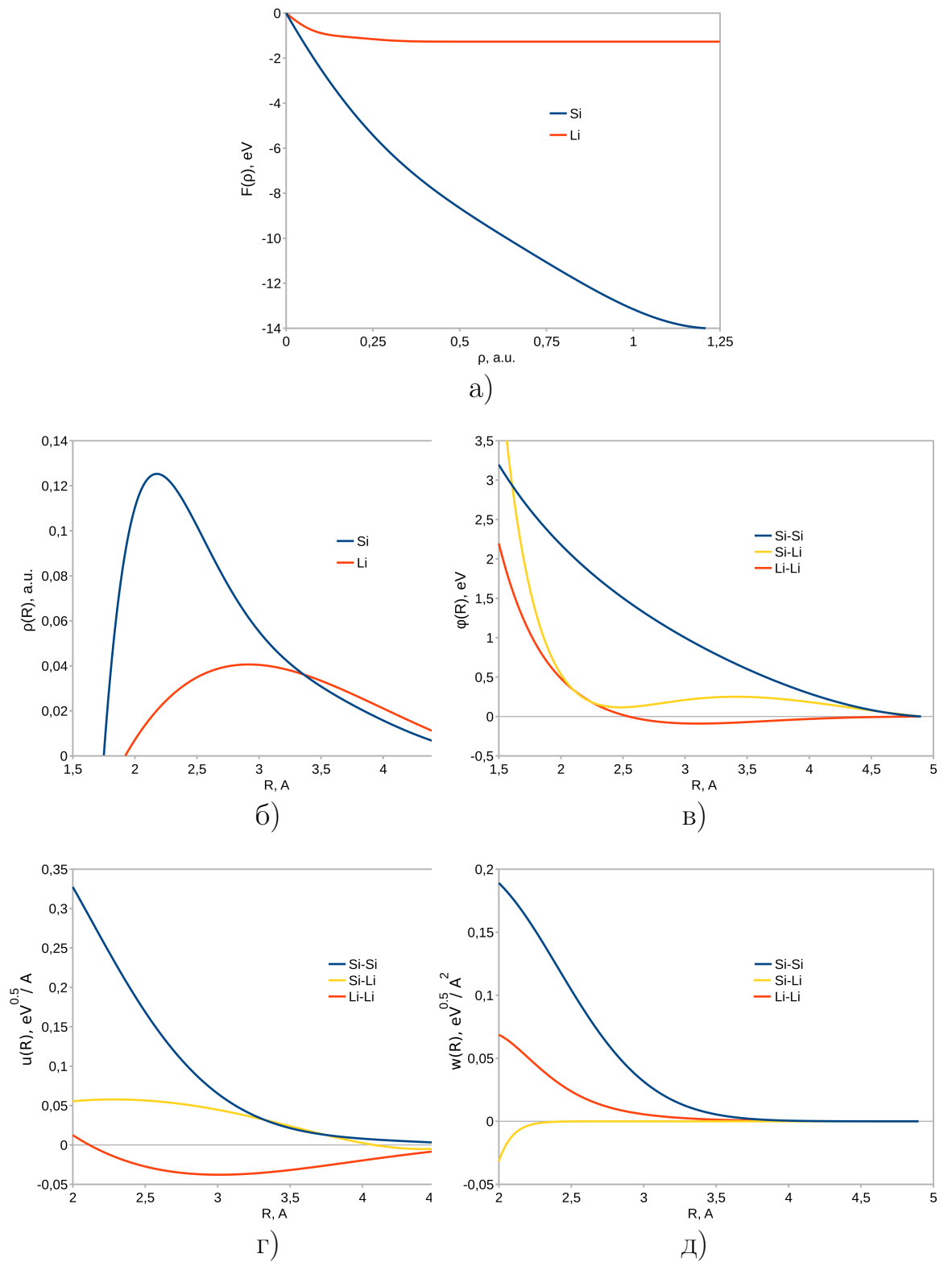


Рисунок 5.3 – Графики функций полученного потенциала.

ке 5.5 – аналогичное сравнение для сил. Как видно из рисунков, потенциал SW во многих случаях показывает заниженную энергию связи и завышенные модули сил, что объясняется плохой переносимостью данного потенциала на случай, когда у атома число соседей отлично от 4. Потенциал ADP даёт хорошее согла-

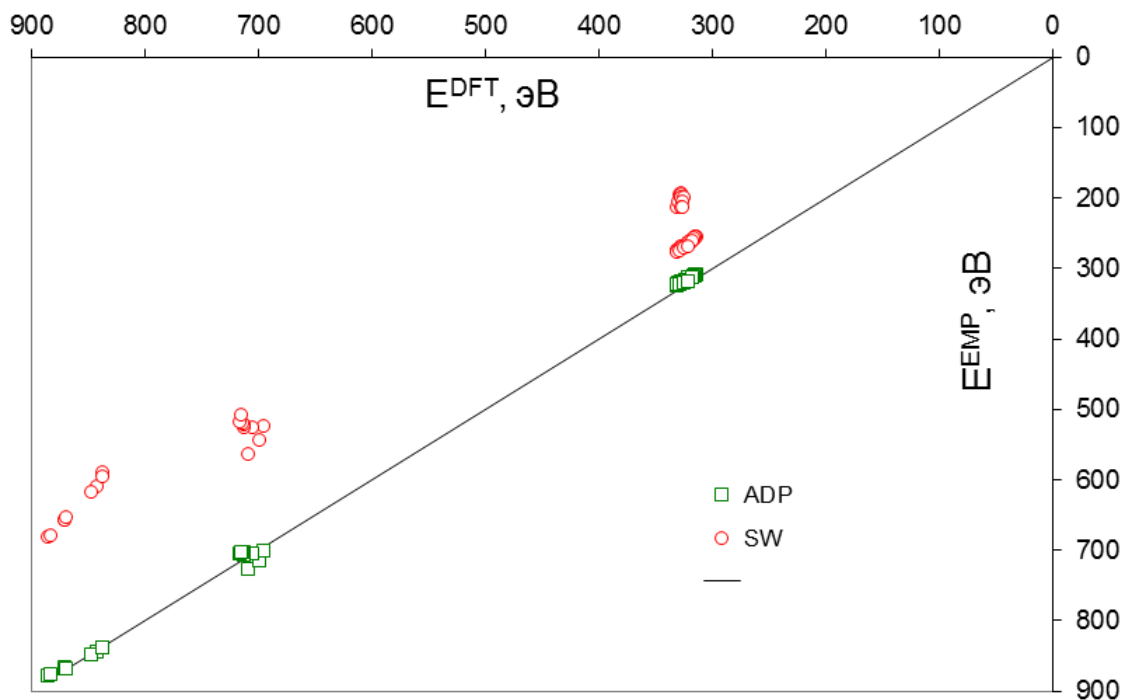


Рисунок 5.4 — Сравнение энергий в эталонных структурах, рассчитанных с помощью DFT (по оси абсцисс) и потенциалами ADP и SW (по оси ординат).

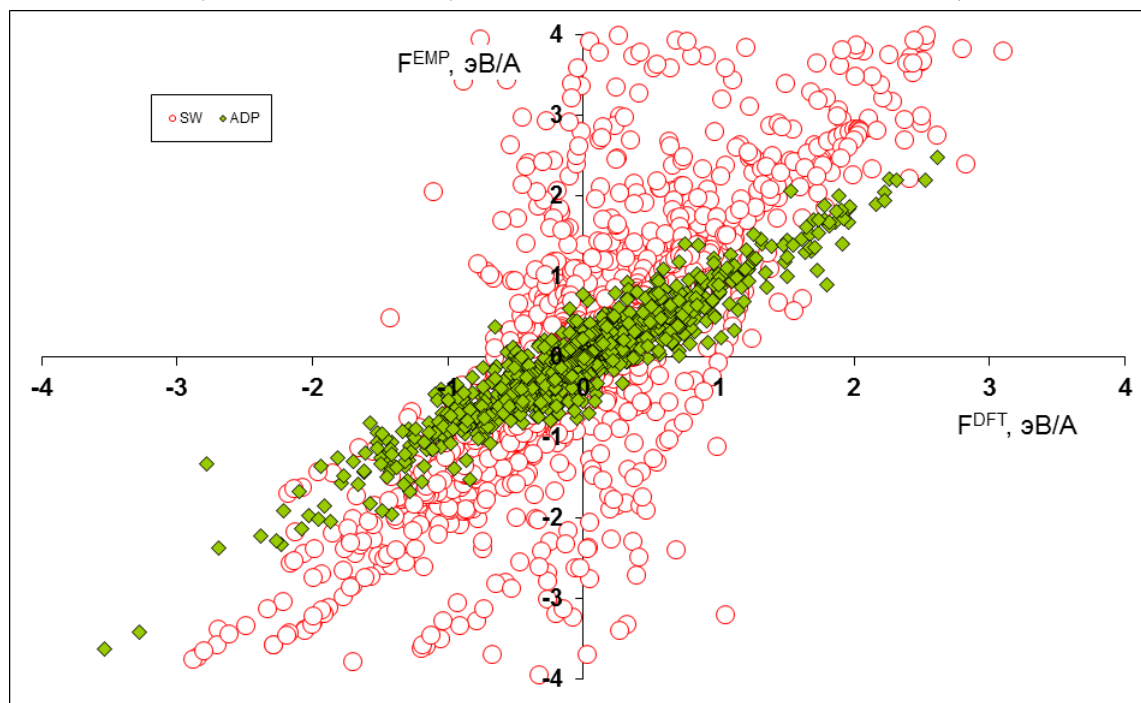


Рисунок 5.5 — Сравнение сил в эталонных структурах, рассчитанных с помощью DFT (по оси абсцисс) и потенциалами ADP и SW (по оси ординат).

Таблица 8 — Среднеквадратичные ошибки в определении сил и энергий различными потенциалами (SW - Стиллинджера-Вебера, Tersoff – Терсофф, ADP – разработанный в этой работе потенциал). В скобках указаны структуры эталонного набора, по которым проведено сравнение

| | Ошибки в силах | | Ошибки в энергиях | |
|--------------------|-------------------|----------------|-------------------|----------------|
| | ΔF , эВ/Å | ϵ_F^* | ΔE , эВ | ϵ_E^* |
| SW(только Si) | 2,236 | 165 % | 130,3 | 25,4 % |
| Tersoff(только Si) | 2,357 | 174 % | 105,7 | 20,7 % |
| EDIP(только Si) | 1,856 | 137 % | 80,6 | 15,7 % |
| ADP(только Si) | 0,477 | 33,9 % | 6,8 | 1,3 % |
| ADP(только Li) | 0,283 | 15,7 % | 3,5 | 1,1 % |
| ADP(Si-Li) | 0,377 | 26,5 % | 5,2 | 1,4 % |

*см. формулу (5.11)

сие с DFT в больших по модулю силах. Это даёт основание доверять данному потенциалу в моделировании систем при высоких температурах.

Также, была рассчитана зависимость энергии связи в димере кремния от межатомного расстояния при помощи DFT и при помощи эмпирических потенциалов (см. рисунок 5.6). Исходя из полученных данных, можно сделать вывод о том, что полученный потенциал ADP, в отличие от других, способен описывать не только сильную ковалентную связь, но и случай слабых взаимодействий на относительно больших расстояниях. Для того проверить корректность описания физических свойств кристаллов кремния и лития полученным потенциалом ADP (в сравнении с расчётами в формализме функционала электронной плотности), были найдены следующие характеристики:

- Параметр решётки смоделированного кристалла;
- Энергия связи в кристалле;
- Энергия образования вакансии в кристалле;
- Модули упругости;

Энергия связи находилась как отношение потенциальной энергии ячейки кристалла к количеству атомов в ней. Модули упругости рассчитывались как отношение изменения давления в деформированной ячейке к величине этой (малой) деформации. Для нахождения энергии образования вакансии сначала рассчитывалась суперячейка, содержащая N атомов. Затем, один из атомов удаляет-

ся, а полученная структура релаксируется только по положениям атомов, но не по размерам ячейки. Если E_N – потенциальная энергия ячейки идеально-го кристалла, E_{N-1} – потенциальная энергия срелаксированной структуры с вакансией, то энергия образования вакансии находится по формуле:

$$E_{vac} = E_{N-1} - \frac{N-1}{N} E_N \quad (5.13)$$

Результаты представлены в Таблице 9.

Таблица 9 – Свойства кристаллов лития и кремния, рассчитанные полученным потенциалом ADP

| Характеристика | Кристалл кремния | | Кристалл лития | |
|-------------------------------|------------------|--------|----------------|-------|
| | ADP | DFT | ADP | DFT |
| Параметр решётки, Å | 5,43 | 5,43 | 3,41 | 3,44 |
| Энергия связи в кристалле, эВ | 5,07 | 5,17 | 1,83 | 1,84 |
| E_{vac} , эВ | 2,06 | 3,60 | 0,54 | 0,56 |
| C11, ГПа | 132,40 | 153,70 | 16,90 | 13,4 |
| C12, ГПа | 87,60 | 56,50 | 12,80 | 11,20 |
| C44, ГПа | 30,60 | 73,20 | 10,60 | 10,00 |

Видно, что потенциал ADP для лития даёт слегка завышенные значения упругих модулей. Это можно связать с тем, что равновесный параметр решётки занижен, т.е. моделируемый кристалл, по сравнению с DFT находится в сжатом состоянии. Однако в целом наблюдается хорошее согласие.

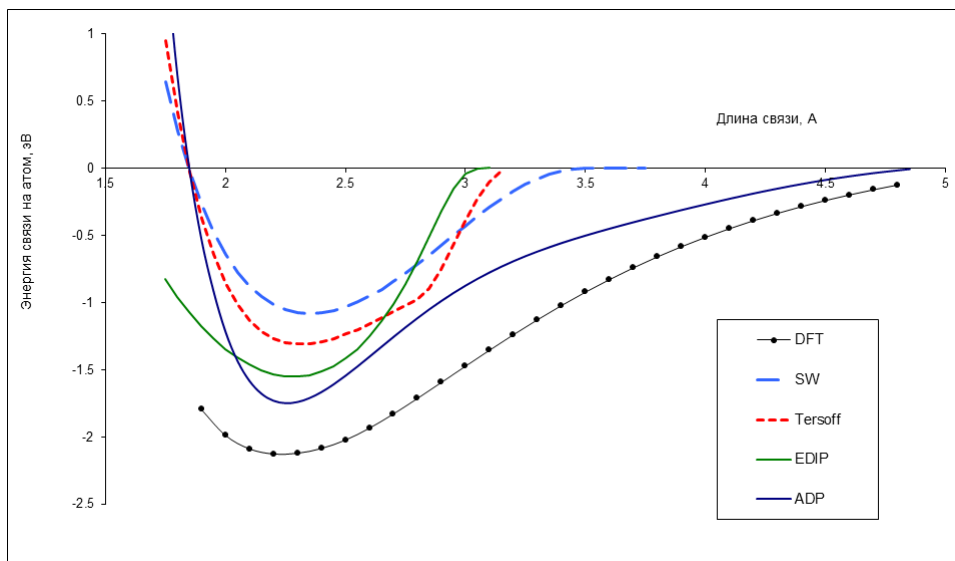


Рисунок 5.6 — Зависимости энергии связи димера Si-Si от длины связи в расчётах DFT и в расчётах эмпирическими потенциалами ADP, SW, Tersoff, EDIP.

Для кремния потенциал ошибочно определяет энергию образования вакансии: потенциал допускает слишком большую релаксацию структуры из-за недостаточной «жесткости» моделируемых ковалентных связей. Это же отражается и на упругих модулях.

Также было проведено моделирование структуры аморфного кремния. Как известно, аморфное тело характеризуется отсутствием дальнего порядка и при этом относительно небольшим искажением геометрии ближайшего окружения. Кроме этого аморфный кремний характеризуется несколько меньшей (на 10-15 %) плотностью по сравнению с кристаллическим ввиду большого количества дефектов структуры.

Исходя из этого, для моделирования псевдоаморфной структуры была применена следующая методика, аналогичная использованной для расчёта аморфного кремния в DFT в работе [162]. Вначале была выбрана большая кубическая суперячейка $5 \times 5 \times 5$ кристаллического кремния, содержащая 1000 атомов. Далее из суперячейки в случайном порядке убиралось 110 атомов (11 % от всего количества). После этого проводилась молекулярная динамика, в ходе которой ячейка медленно охлаждалась от температуры 2200 К до 0 К со средней скоростью 0,5 К/пс. По окончании молекулярной динамики проводилась оптимизация объема суперячейки для компенсации образовавшегося отрицательного давления, возникшего из-за уменьшенной плотности аморфного кремния. После такой полной оптимизации плотность рассчитанной структуры аморфного кремния составила $2,08 \text{ г/см}^3$ при плотности кристаллического кремния $2,33 \text{ г/см}^3$. Вычисленная плотность моделируемого аморфного кремния хорошо согласуется с экспериментальными данными [163].

Для определения ближнего порядка в аморфном кремнии была вычислена парная корреляционная функция $g(r)$, которая характеризует вероятность нахождения атома на расстоянии r от данного атома:

$$g(r) = \frac{1}{4\pi r^2 dr \rho} \frac{1}{N} \sum_i \sum_j \left[\theta \left(r + dr - |\vec{R}_i - \vec{R}_j| \right) - \theta \left(r - |\vec{R}_i - \vec{R}_j| \right) \right] \quad (5.14)$$

где N — общее число атомов, по которым происходит усреднение, суммирование проходит по всем возможным парам атомов i и j , $dr = 0,2 \text{ \AA}$ — шаг интегрирования, ρ — средняя плотность материала. $\theta(x)$ — ступенчатая функция Хэвисайда ($\theta(x) = 0$, при $x < 0$, и $\theta(x) = 1$ при $x \geq 0$), т.е. выражение в квадратных скобках равно 1, если $r < |\vec{R}_i - \vec{R}_j| \leq r + dr$, и равно 0 в противном случае.

Полученная парная корреляционная функция прекрасно согласуется с экспериментальными данными (рисунок 5.7) [118].

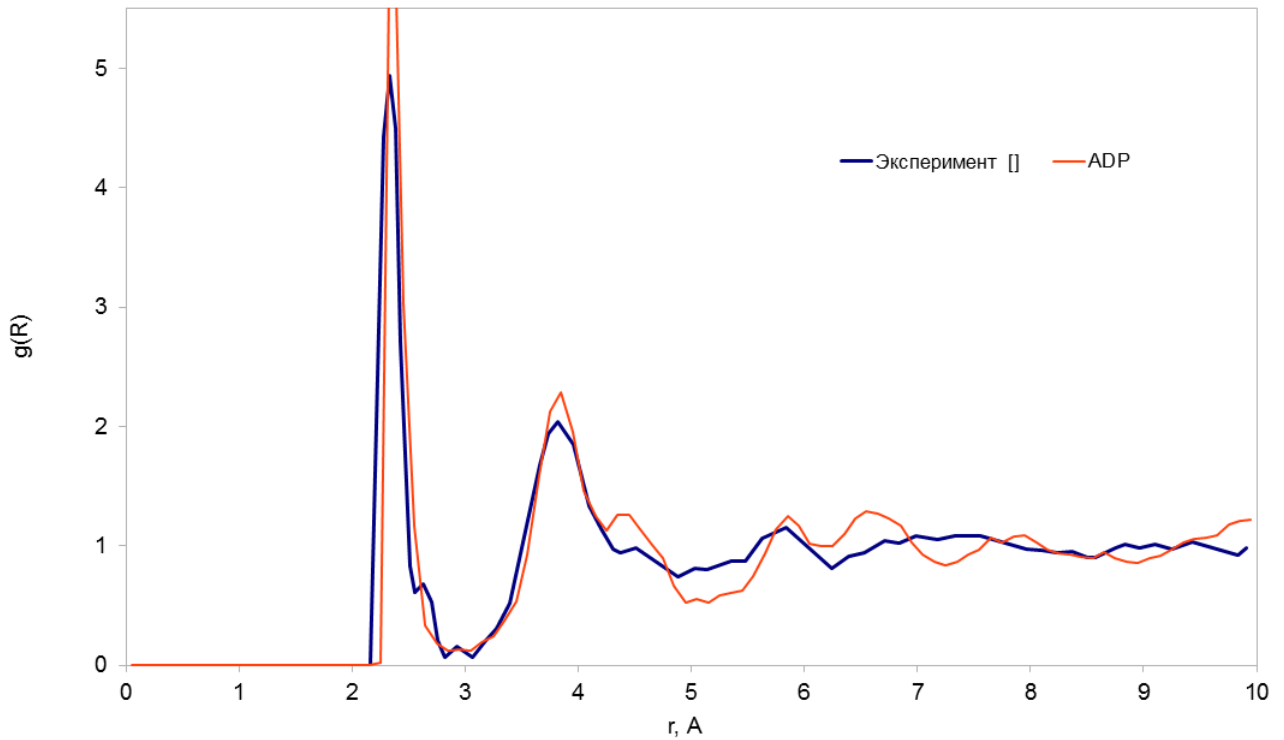


Рисунок 5.7 — Парная корреляционная функция аморфного кремния, рассчитанная потенциалом ADP, и полученная экспериментально

Для оценки возможности использования потенциала ADP для корректного описания систем с разным соотношением лития к кремнию были использованы результаты работы [162], в которой с помощью квантово-химических методов были рассчитаны энергии связи в аморфном твёрдом растворе лития в кремнии (Li_xSi) в зависимости от концентрации лития. Энергия связи вычислялась относительно полной энергии связи аморфного кремния $E[\text{Si}]$ и металлического лития $E[\text{Li}]$:

$$\Delta E_{inter}(x) = E[\text{Li}_x\text{Si}] - E[\text{Si}] - xE[\text{Li}] \quad (5.15)$$

В рамках настоящей работы, были проведены аналогичные расчёты, но с помощью разработанного потенциала ADP. Результаты представлены в таблице 10.

Стоит отметить, что при малых концентрациях ($x < 1,875$), наблюдается достаточно хорошее согласие. При дальнейшем росте концентрации лития, энергия связи предсказывается хуже. В целом, можно предположить о том,

Таблица 10 — Сравнение энергии связи аморфных растворов Li_xSi в зависимости от концентрации x в расчётах DFT и ADP

| Концентрация лития x | ΔG_{DFT} | ΔG_{ADP} | Приращение ΔG_{DFT} | Приращение ΔG_{ADP} |
|------------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| 0 | 0 | 0 | | |
| 0,375 | -1,275 | -0,653 | -0,080 | -0,041 |
| 0,750 | -5,005 | -4,072 | -0,233 | -0,214 |
| 1,125 | -8,693 | -7,606 | -0,230 | -0,221 |
| 1,500 | -10,126 | -9,167 | -0,089 | -0,098 |
| 1,875 | -12,643 | -11,207 | -0,157 | -0,128 |
| 2,250 | -13,725 | -11,885 | -0,067 | -0,042 |
| 2,625 | -14,673 | -12,335 | -0,059 | -0,028 |
| 3,000 | -15,836 | -13,028 | -0,073 | -0,043 |
| 3,375 | -20,518 | -18,302 | -0,293 | -0,330 |
| 3,750 | -24,329 | -20,096 | -0,238 | -0,112 |

что данный потенциал пригоден для описания диффузии лития в кремний при концентрациях ниже предельных.

5.4 Моделирование проникновения лития через Si(001)

Полученный потенциал использовался для моделирования процесса диффузии лития в кристалл кремния через поверхность (100). Прежде всего, были проведены расчёты энергий сорбции одиночного атома лития на поверхности кремния и высот потенциальных барьеров для перехода лития в подповерхностные слои, которые были до этого рассчитаны в DFT [14; 15]. Были рассмотрены поверхностные положения T3 и L, находящиеся внутри каналов, образованных антисимметричными димерами поверхности кремния с реконструкцией $c(4 \times 2)$. Высоты потенциальных барьеров перехода лития из T3 в приповерхностное положение UN, находящееся непосредственно под кремниевым димером, и в нижележащее положение UB2 были рассчитаны с помощью метода упругой ленты (Nudge Elastic Band, NEB [164]). Также, был рассмотрен случай

перехода T3→UH при наличии на поверхности покрытия литием толщиной 2 монослоя. В таблице 11 представлены результаты сравнения.

Таблица 11 — Сравнение энергий сорбции и высот потенциальных барьеров перехода лития на поверхности Si(001), рассчитанных в DFT и ADP

| Величина | Значение в DFT, эВ | Значение в ADP, эВ |
|---------------------------------------|--------------------|--------------------|
| Энергия сорбции атома Li в положении: | | |
| T3 | -1,24 | -1,38 |
| L | -1,18 | -1,34 |
| Потенциальный барьер перехода: | | |
| T3→UH | 1,22 | 1,02 |
| UH→UB2 | 0,85 | 0,83 |
| T3→UH (покрытие 2 монослоя Li) | 0,99 | 1,19 |

Наблюдаемое в целом согласие между значениями, полученными с помощью DFT и с помощью разработанного потенциала ADP, даёт основание полагаться на результаты молекулярно-динамического моделирования процессов диффузии лития в кремний.

Моделирование проникновения лития при конечных температурах проводилось в программе LAMMPS [165] с помощью ячейки моделирования, размером $27 \times 27 \times 80 \text{ \AA}$ с периодическими граничными условиями по направлениям x и y , содержащей 1000 атомов кремния в виде пластины (100) из $5 \times 5 \times 5$ элементарных ячеек и 1200 атомов лития в виде жидкого расплава, расположенного непосредственно над поверхностью кремния (рисунок 5.8 а). Нижняя часть кремниевой пластины, толщиной 4 атомных слоя или $4,9 \text{ \AA}$, т.е. радиус обрезания действия потенциала, была заморожена, чтобы исключить влияние этой поверхности на остальную часть пластины. Положения остальных атомов были предварительно срелаксированы, чтобы атомы лития вблизи поверхности кремния заняли наиболее выгодные положения. После этого проводилась молекулярная динамика с временным шагом 0,5 фс при постоянной температуре, поддерживаемой термостатом Нозье-Хувера [166], до заполнения всей кремниевой пластины литием (не более 5 нс).

В течение всего процесса диффузия происходила послойно, с сохранением чёткой плоской границы между кристаллическим кремнием и $\text{Si}_{0,5}\text{Li}_{0,5}$ (см. рисунок 5.8б). Скорость диффузии в $\text{Si}_{0,5}\text{Li}_{0,5}$ была выше, чем в чистом крем-

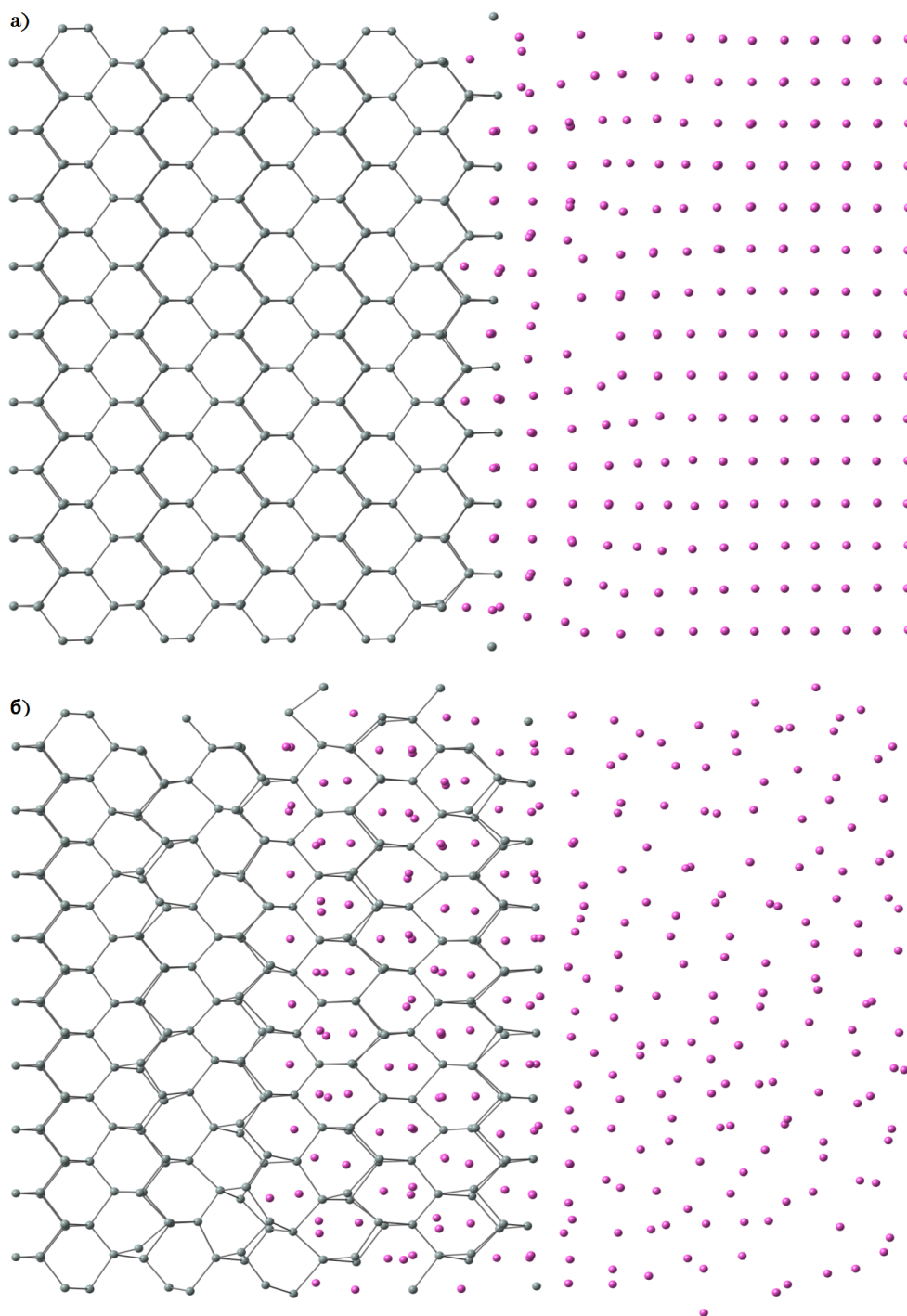


Рисунок 5.8 — Диффузия лития в кристаллический кремний через поверхность Si (100): а) начальная конфигурация ячейки моделирования; б) после 2 нс молекулярной динамики при температуре 600 К

нии, поэтому весь процесс был ограничен скоростью проникновения лития в кристалл чистого кремния. На рисунке 5.9 представлен график координаты z границы раздела фаз Si и $\text{Si}_{0,5}\text{Li}_{0,5}$ от времени. На нём чётко виден «ступенчатый» характер продвижения лития в кристалл кремния. Данный результат

подтверждается экспериментальными данными, указывающими на наличие резкой границы между кристаллическим кремнием и литированной фазой [167].

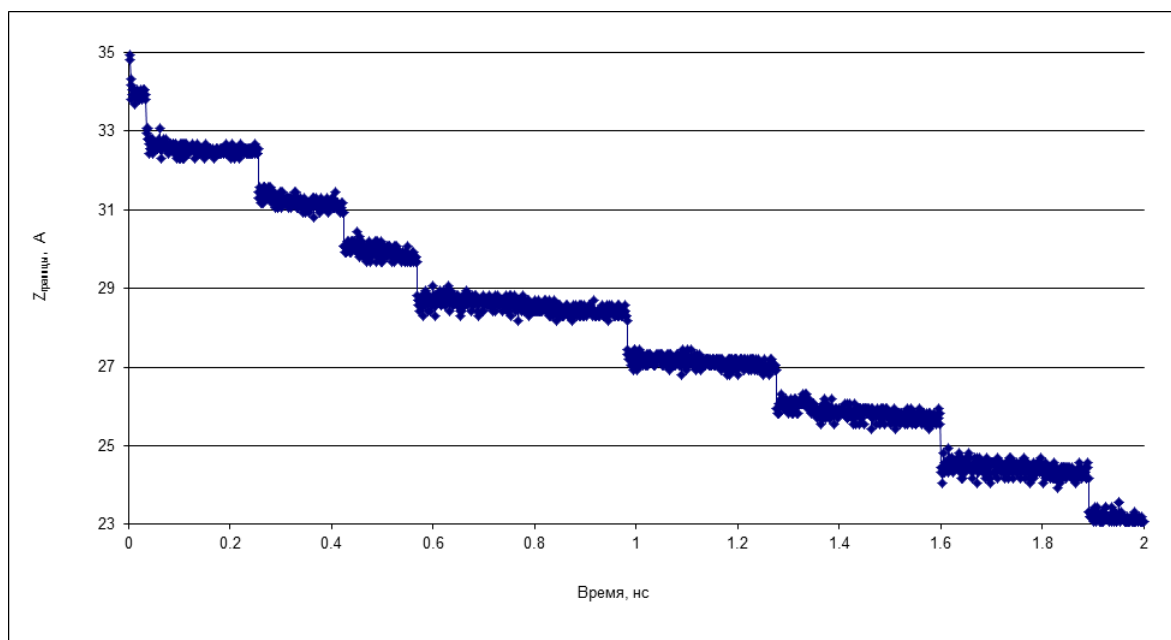


Рисунок 5.9 — График $z(t)$ продвижения границы между фазой $\text{Si}_{0,5}\text{Li}_{0,5}$ и Si: координата z в Å, время — в нс. Температура моделирования $T = 600$ К.

Механизм наблюдаемой послойной диффузии может быть определён следующим образом. Сначала один атом лития переходит через границу раздела фаз, при этом деформируя окружающую решётку кристалла и вызывая расширение связей кремний-кремний в направлении, перпендикулярном поверхности кристалла. Среднее расстояние Si-Si увеличилось с 2,35 до 2,55 Å, что приводит к уменьшению барьеров миграции Li в смежные поры. Это согласуется с результатами расчётов барьеров перескока лития в кристаллическом кремнии. Когда атом Li окружён 0, 1, 2 или 3 занятыми позициями Li, барьеры для миграции этого атома Li в соседнее (незанятое) положение 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 слоя литием и, соответственно, продвижение границы раздела фаз. При этом стоит отметить, что удлинение связей Si-Si и изменение углов между ними вызвало «набухание» кремниевой пластины на 35 %, что можно рассматривать как возможное происхождение механического напряжения.

Исходя из первого закона Фика (5.16) для диффузии в таком послойном режиме был найден эффективный коэффициент диффузии D :

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial z} \quad (5.16)$$

где J – поток атомов лития, находился как число атомов, проходящих через плоскость, параллельную поверхности кристалла кремния, усреднённое за период времени 0,5 нс. Учитывая резкую границу между фазами, градиент концентрации $\frac{\partial C}{\partial z}$ рассчитывался из предположения, что концентрация менялась от нуля в кристаллическом кремнии до значения, соответствующего $\text{Si}_{0,5}\text{Li}_{0,5}$, на расстоянии в один слой (1,35 Å). Значения коэффициента диффузии, полученные при температурах в интервале 500-800 К, и их сравнение с экспериментальными данными [168] представлены на рисунке 5.10.

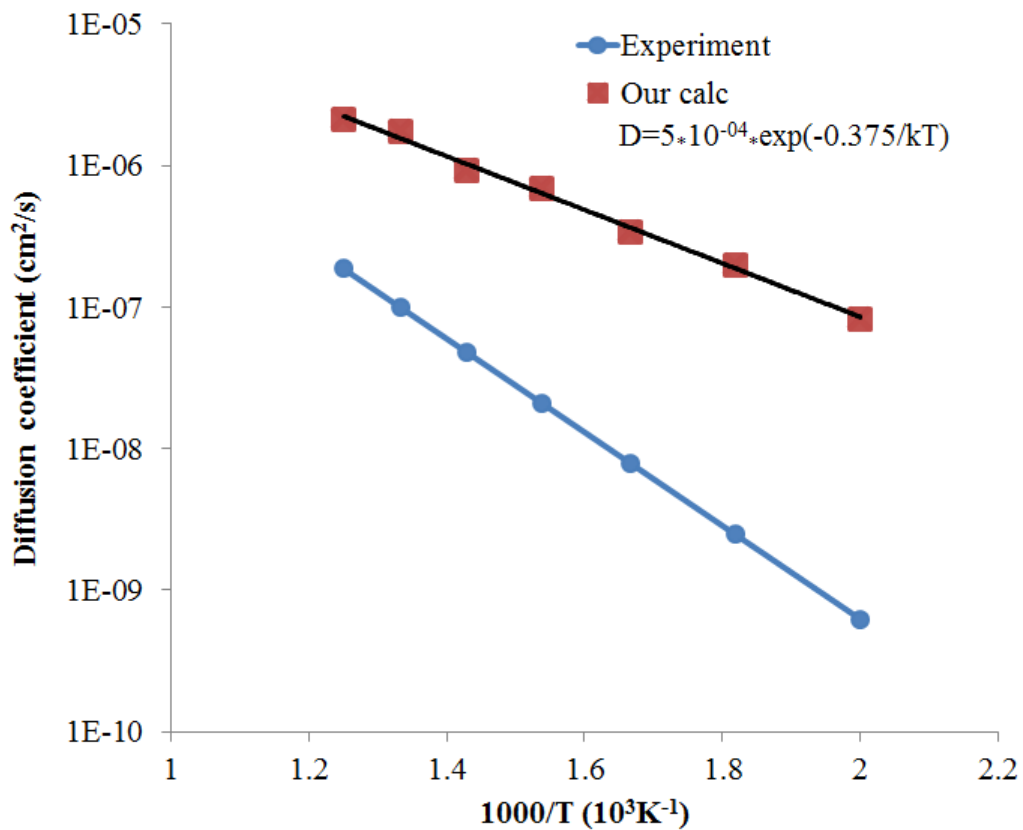


Рисунок 5.10 — Рассчитанный коэффициент диффузии лития через поверхность Si(001) в сравнении с экспериментальными данными

При сравнении полученных оценок коэффициента диффузии Li в режиме послойного проникновения через поверхность Si(001) 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 оказывается значительно ниже, чем у обычной диффузии, 0,374 эВ против 0,655 эВ для малых концентраций лития, что может быть связано с деформацией кристаллической решётки кремния вблизи границы раздела фаз.

5.5 Выводы по главе

На основе DFT расчётов подобраны параметры многочастичного меж-атомного 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 $\text{Si}_{0,5}\text{Li}_{0,5}$. 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 послойного 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).

Заключение

Основные результаты работы 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 бóльшую 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 ограники 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 вращающегося кристаллитов вглубь подложки, определено, что минимальной энергии соответствуют кристаллиты с базовой ориентацией α - $FeSi_2(001)//Si(001)$. При повышении температуры и возможности вращающегося кристаллитов, рассчитанный минимум энергии смещается в сторону кристаллитов, имеющих базовую ориентацию α - $FeSi_2(111)//Si(001)$. При-

- менение золота в качестве сурфактанта, понижающего поверхностные энергии, смещает минимум энергий обратно в сторону кристаллитов с ориентацией $\alpha\text{-FeSi}_2(001)//\text{Si}(001)$ независимо от возможности враща-
ния.
5. На основе DFT расчётов подобраны параметры многочастичного меж-
атомного потенциала в рамках модели погруженного атома с угло-
вой 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
 $\text{Si}_{0,5}\text{Li}_{0,5}$. Показано, что наличие примесных атомов Li в междуузлиях
решётки Si вблизи границы раздела фаз существенно снижает барьер
перескока атомов лития через границу в соседние междуузлия, в
следствие чего реализуется механизм послойного роста $\text{Si}_{0,5}\text{Li}_{0,5}$. Рас-
считана температурная зависимость скорости продвижения границы
 $\text{Si}_{0,5}\text{Li}_{0,5}/\text{Si}$ вглубь кремния и оценена энергия активации этого процес-
са (0,375 эВ).

Список сокращений и условных обозначений

| | |
|----------------|--|
| BCM | Высшие силициды марганца |
| LED | Light-emitting diode, светодиод |
| МЛЭ | Молекулярно-лучевая эпитаксия |
| CVD | Chemical vapor deposition, химическое осаждение из газовой фазы |
| ТЕМ | Transmission electron microscopy, просвечивающая электронная микроскопия |
| SEM | Scanning electron microscopy, растровая электронная микроскопия |
| DFT | Density Functional Theory, теория функционала электронной плотности |
| LDA | Local Density Approximation, приближение локальной плотности |
| GGA | Generalized gradient approximation, обобщенное градиентное приближение |
| PBE | Perdew, Burke, Ernzerhof (обменно-корреляционный потенциал) |
| DOS | Density of States, плотность электронных состояний |
| vDOS | vibrational Density of States, плотность фононных состояний |
| QHA | quasi-harmonic approximation, квазигармоническое приближение |
| NCS | Near-coincidence sites, модель близко-совпадающих узлов |
| $\binom{N}{k}$ | число сочетаний k элементов из n -элементного множества |
| MD | Molecular Dynamics, метод молекулярной динамики |
| SW | Stillinger—Weber, потенциал Стиллинджера—Вебера |
| EDIP | Environment-Dependent Interatomic Potential, модель межатомного потенциала с зависимостью от окружения |
| EAM | Embedded Atom Model, модель «погруженного атома» |
| ADP | Angular Dependent Potential, модель потенциала с угловой зависимостью |

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. *Wolf, S. A.* The promise of nanomagnetism and spintronics for future logic and universal memory / S. A. Wolf [et al.] // Proceedings of the IEEE. — 2010. — Vol. 98, no. 12. — P. 2155—2168.
4. *Istratov, A.* Iron contamination in silicon technology / A. Istratov, H. Hieslmair, E. Weber // Applied Physics A. — 2000. — Vol. 70, no. 5. — P. 489—534.
5. *Volkov, N.* Magnetic-field-and bias-sensitive conductivity of a hybrid Fe/SiO₂/p-Si structure in planar geometry / N. Volkov [et al.] // Journal of Applied Physics. — 2011. — Vol. 109, no. 12. — P. 123924.
6. *Fujita, Y.* Room-temperature sign reversed spin accumulation signals in silicon-based devices using an atomically smooth Fe₃Si/Si (111) contact / Y. Fujita [et al.] // Journal of Applied Physics. — 2013. — Vol. 113, no. 1. — P. 013916.
7. *Varnakov, S.* Magnetic properties and nonmagnetic phases formation in (Fe/Si)_n films / S. Varnakov [et al.] // Journal of Applied Physics. — 2008. — Vol. 104, no. 9. — P. 094703.
8. *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.
9. *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.
10. *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.

11. *Visotin, M. A.* Prediction of orientation relationships and interface structures between α -, β -, γ -FeSi₂ and Si phases / M. A. Visotin [et al.] // Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials. — 2020. — Vol. 76, no. 3.
12. *Tarasov, I.* Si/Fe flux ratio influence on growth and physical properties of polycrystalline β -FeSi₂ thin films on Si(100) surface / I. Tarasov [et al.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2017. — Vol. 440. — P. 144—152.
13. *Tarasov, I.* Selective synthesis of higher manganese silicides: a new Mn₁₇Si₃₀ phase, its electronic, transport, and optical properties in comparison with Mn₄Si₇ / I. Tarasov [et al.] // Journal of Materials Science. — 2018. — Vol. 53, no. 10. — P. 7571—7594.
14. *Mikhaleva, N.* Ab initio and empirical modeling of lithium atoms penetration into silicon / N. Mikhaleva [et al.] // Computational Materials Science. — 2015. — Vol. 109. — P. 76—83.
15. *Fedorov, A. S.* Theoretical Study of the Lithium Diffusion in the Crystalline and Amorphous Silicon as well as on its Surface / A. S. Fedorov [et al.] // Solid State Phenomena. Vol. 213. — Trans Tech Publ. 2014. — P. 29—34.
16. *Михалева, Н.* Теоретическое исследование внедрения атомов лития в кремний / Н. Михалева [и др.] // Сибирский журнал науки и технологий. — 2015. — Т. 16, № 2. — С. 456—463.
17. Патент 2681635. Российская Федерация, МПК С30В23/08. Способ получения нанокристаллов силицида железа α -FeSi₂ 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.
18. *Самсонов, Г.* Силициды / Г. Самсонов, Л. Дворина, Б. Рудь. — М. : Металлургия, 1979. — 272 с.
19. *Гладышевский, Е. И.* Кристаллохимия силицидов и германидов / Е. И. Гладышевский. — М. : Металлургия, 1971. — 296 с.
20. *Endo, M.* Anode performance of a Li ion battery based on graphitized and B-doped milled mesophase pitch-based carbon fibers / M. Endo [et al.] // Carbon. — 1999. — Vol. 37, no. 4. — P. 561—568.

21. *Winter, M.* What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? / M. Winter, R. J. Brodd // *Chemical reviews*. — 2004. — Vol. 104, no. 10. — P. 4245–4269.
22. *Etacheri, V.* Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review / V. Etacheri [et al.] // *Energy & Environmental Science*. — 2011. — Vol. 4, no. 9. — P. 3243–3262.
23. *Manthiram, A.* Materials challenges and opportunities of lithium ion batteries / A. Manthiram // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. — 2011. — Vol. 2, no. 3. — P. 176–184.
24. *Kasavajjula, U.* Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells / U. Kasavajjula, C. Wang, A. Appleby // *Journal of Power Sources*. — 2007. — Vol. 163, no. 2. — P. 1003–1039.
25. *Wen, C.* Chemical diffusion in intermediate phases in the lithium-silicon system / C. Wen, R. Huggins // *Journal of Solid State Chemistry*. — 1981. — Vol. 37, no. 3. — P. 271–278.
26. *Li, H.* Crystal structural evolution of nano-Si anode caused by lithium insertion and extraction at room temperature / H. Li [et al.] // *Solid State Ionics*. — 2000. — Vol. 135, no. 1–4. — P. 181–191.
27. *Yin, J.* Micrometer-scale amorphous Si thin-film electrodes fabricated by electron-beam deposition for Li-ion batteries / J. Yin [et al.] // *Journal of the Electrochemical Society*. — 2006. — Vol. 153, no. 3. — A472–A477.
28. *Chan, C.* High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires / C. Chan [et al.] // *Nature Nanotechnology*. — 2008. — Vol. 3, no. 1. — P. 31–35.
29. *Liu, X.* Ultrafast electrochemical lithiation of individual Si nanowire anodes / X. Liu [et al.] // *Nano Letters*. — 2011. — Vol. 11, no. 6. — P. 2251–2258.
30. *Chan, C.* Solution-grown silicon nanowires for lithium-ion battery anodes / C. Chan [et al.] // *ACS Nano*. — 2010. — Vol. 4, no. 3. — P. 1443–1450.
31. *Kim, H.* A critical size of silicon nano-anodes for lithium rechargeable batteries / H. Kim [et al.] // *Angewandte Chemie - International Edition*. — 2010. — Vol. 49, no. 12. — P. 2146–2149.

32. *Park, M.-H.* Silicon nanotube battery anodes / M.-H. Park [et al.] // Nano Letters. — 2009. — Vol. 9, no. 11. — P. 3844–3847.
33. *Song, T.* Arrays of sealed silicon nanotubes as anodes for lithium ion batteries / T. Song [et al.] // Nano Letters. — 2010. — Vol. 10, no. 5. — P. 1710–1716.
34. *Kim, H.* Three-dimensional porous silicon particles for use in high-performance lithium secondary batteries / H. Kim [et al.] // Angewandte Chemie International Edition. — 2008. — Vol. 47, no. 52. — P. 10151–10154.
35. *Yao, Y.* Interconnected silicon hollow nanospheres for lithium-ion battery anodes with long cycle life / Y. Yao [et al.] // Nano Letters. — 2011. — Vol. 11, no. 7. — P. 2949–2954.
36. *Ge, M.* Porous doped silicon nanowires for lithium ion battery anode with long cycle life / M. Ge [et al.] // Nano Letters. — 2012. — Vol. 12, no. 5. — P. 2318–2323.
37. *Ma, H.* Nest-like silicon nanospheres for high-capacity lithium storage / H. Ma [et al.] // Advanced Materials. — 2007. — Vol. 19, no. 22. — P. 4067–4070.
38. *Zhao, K.* Inelastic hosts as electrodes for high-capacity lithium-ion batteries / K. Zhao [et al.] // Journal of Applied Physics. — 2011. — Vol. 109, no. 1. — P. 016110.
39. *Doerinckel, F.* Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Göttingen. XXX. Über die Verbindungen des Mangans mit Silicium / F. Doerinckel // Zeitschrift für anorganische Chemie. — 1906. — Vol. 50, no. 1. — P. 117–126.
40. *Boren, B.* X-ray investigation of alloys of silicon with chromium, manganese, cobalt and nickel / B. Boren // Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi. — 1933. — Vol. 11. — P. 2–10.
41. *Fujino, Y.* Phase diagram of the partial system of MnSi-Si / Y. Fujino [et al.] // Japanese Journal of Applied Physics. — 1964. — Vol. 3, no. 8. — P. 431.
42. *Cerović, D.* Analyse von Diffusionsschichten in dem System Si-Mn / D. Cerović, B. Djurić // Fünftes Kolloquium über metallkundliche Analyse mit besonderer Berücksichtigung der Elektronenstrahl-Mikroanalyse. — Springer. 1970. — P. 96–101.

43. *Коршунов, В.* О характере дефектов в решетке высшего силицида марганца / В. Коршунов, П. Гельд // Физика металлов и металловедение. — 1964. — Т. 17, № 2. — С. 292—293.
44. *Mager, T.* On the Constitution of the partial system MnSi-Si / T. Mager, E. Wachtel // Z. Met. — 1970. — Vol. 61, no. 11. — P. 853—856.
45. *Gokhale, A.* The Mn-Si (manganese-silicon) system / A. Gokhale, R. Abbaschian // Journal of Phase Equilibria. — 1990. — Vol. 11, no. 5. — P. 468—480.
46. *Eyring, L.* The Chemistry of Extended Defects in Non-metallic Solids: Proceedings of the Institute for Advanced Study on the Chemistry of Extended Defects in Non-Metallic Solids, Casa Blanca Inn, Scottsdale, Arizona, April 16-26, 1969 / L. Eyring [et al.]. — North-Holland Publishing Company, 1970. — P. 669.
47. *Абрикосов, Н.* Получение и исследование соединений марганца с алюминием и кремнием / Н. Абрикосов, Л. Иванова, Н. Роднянская // Неорг. материалы, Изв.АН СССР. — 1969. — Т. 5, № 4. — С. 797—798.
48. *Воронов, Б.* Анизотропия термоэлектрических свойств в монокристаллах дисилицида хрома и высшего силицида марганца / Б. Воронов, Л. Дудкин, Н. Трусова // Кристаллография. — 1967. — Т. 12, № 3. — С. 519—521.
49. *Дворина, Л.* Получение и некоторые химические свойства силицида магния / Л. Дворина, О. Попова, Н. Дереновская // Порошковая металлургия. — 1969. — Т. 12, № 77. — С. 29—32.
50. *Иванова, Л.* Получение и исследование свойств монокристаллов высшего силицида марганца / Л. Иванова [и др.] // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. — 1969. — Т. 5, № 11. — С. 1933—1937.
51. *Мороховец, М.* Диаграмма состояний системы Mn-Si в области высшего силицида марганца / М. Мороховец // Изв. АН СССР, Неорганические материалы. — 1966. — Т. 2, № 4. — С. 650—656.
52. *Никитин, Е.* Исследование температурной зависимости электропроводности и термоэлектродвижущей силы мощности силицидов / Е. Никитин // ЖТФ. — 1958. — Т. 28, № 1. — С. 23—25.

53. *Никитин, Е.* Электрические свойства монокристаллического высшего силицида марганца / Е. Никитин [и др.] // ФТТ. — 1969. — Т. 11, № 11. — С. 3389.
54. *Зайцев, В. К.* Особенности кристаллической структуры и термоЭДС высшего силицида марганца / В. К. Зайцев [и др.] // ФТТ. — 1981. — Т. 23. — С. 621.
55. *Levinson, L. M.* Investigation of the defect manganese silicide Mn_nSi_{2n-m} / L. M. Levinson // Journal of Solid State Chemistry. — 1973. — Vol. 6, no. 1. — P. 126—135.
56. *Zaitsev, V.* Thermoelectric Properties of Anisotropic $MnSi_{1.75}$ / V. Zaitsev // CRC Handbook of Thermoelectrics. — 1995. — P. 299—309.
57. *Иванова, Л.* Получение термоэлектрических материалов на основе высшего силицида марганца / Л. Иванова // Неорганические материалы. — 2011. — Т. 47, № 9. — С. 1065—1070.
58. *Абрикосов, Н.* Исследование монокристаллов твердого раствора высшего силицида марганца с $FeSi_2$ / Н. Абрикосов, Л. Иванова // Неорг. материалы, Изв.АН СССР. — 1974. — Т. 10, № 6. — С. 1016—1022.
59. *Абрикосов, Н.* Получение и исследование монокристаллов высшего силицида марганца с Ge и $CrSi_2$ / Н. Абрикосов, Л. Иванова, В. Муравьев // Неорг. материалы, Изв.АН СССР. — 1972. — Т. 8, № 7. — С. 1194—1200.
60. *Соломкин, Ф.* Особенности кристаллизации высшего силицида марганца $MnSi_{1.71-1.75}$ из растворов-расплавов олова и свинца / Ф. Соломкин [и др.] // Журнал технической физики. — 2008. — Т. 78, № 12. — С. 105—106.
61. *Aoyama, I.* Effects of Ge doping on micromorphology of MnSi in $MnSi_{\sim 1.7}$ and on their thermoelectric transport properties / I. Aoyama [et al.] // Japanese journal of applied physics. — 2005. — Vol. 44, 12R. — P. 8562.
62. *Zaitsev, V.* Optimizing the parameters and energy capabilities of thermoelectric materials based on silicon compounds / V. Zaitsev, M. Fedorov // Semiconductors. — 1995. — Vol. 29, no. 5. — P. 490—497.

63. *Абрикосов, Н.* Определение эффективных коэффициентов распределения Cr, Fe и Ge в высшем силициде марганца / Н. Абрикосов, Л. Иванова, Л. Громова // Неорг. материалы, Изв.АН СССР. — 1973. — Т. 9, № 3. — С. 489—491.
64. *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.
65. *Miyazaki, Y.* Preparation and thermoelectric properties of a chimney-ladder ($\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x$) Si_γ ($\gamma \sim 1:7$) solid solution / Y. Miyazaki [et al.] // Japanese Journal of Applied Physics. — 2011. — Vol. 50, no. 3.
66. *Flieher, G.* Neue Abkömmlinge der TiSi_2 -Struktur / G. Flieher, H. Völlenklee, H. Nowotny // Monatshefte für Chemie. — 1968. — Vol. 99, no. 6. — P. 2408—2415.
67. *Tokushige, H.* Photonic crystals composed of $\beta\text{-FeSi}_2$ with amorphous Si cladding layers / H. Tokushige [et al.] // Japanese Journal of Applied Physics. — 2015. — Vol. 54, no. 7. — 07JB03.
68. *Liu, Z.* A thin-film solar cell of high-quality $\beta\text{-FeSi}_2/\text{Si}$ heterojunction prepared by sputtering / Z. Liu [et al.] // Solar Energy Materials and Solar Cells. — 2006. — Vol. 90, no. 3. — P. 276—282.
69. *Gao, Y.* Computational design of high efficiency FeSi_2 thin-film solar cells / Y. Gao [et al.] // Thin Solid Films. — 2011. — Vol. 519, no. 24. — P. 8490—8495.
70. *Mohebbali, M.* Thermoelectric figure of merit of bulk $\text{FeSi}_2\text{-Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ nanocomposite and a comparison with $\beta\text{-FeSi}_2$ / M. Mohebbali [et al.] // Renewable Energy. — 2015. — Vol. 74. — P. 940—947.
71. *Theis, J.* Charge storage in $\beta\text{-FeSi}_2$ nanoparticles / J. Theis [et al.] // Journal of Applied Physics. — 2015. — Vol. 117, no. 5. — P. 054303.
72. *Leong, D.* A silicon/iron-disilicide light-emitting diode operating at a wavelength of $1.5 \mu\text{m}$ / D. Leong [et al.] // Nature. — 1997. — Vol. 387, no. 6634. — P. 686—688.

73. *Shevlyagin, A.* A room-temperature-operated Si LED with β -FeSi₂ nanocrystals in the active layer: μ W emission power at 1.5 μ m / A. Shevlyagin [et al.] // Journal of Applied Physics. — 2017. — Vol. 121, no. 11. — P. 113101.
74. *Suzuno, M.* P-Si/ β -FeSi₂/n-Si double-heterostructure light-emitting diodes achieving 1.6 μ m electroluminescence of 0.4 mW at room temperature / M. Suzuno, T. Koizumi, T. Suemasu // Applied Physics Letters. — 2009. — Vol. 94, no. 21. — P. 213509.
75. *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.
76. *Hetzl, M.* Strain-Induced Band Gap Engineering in Selectively Grown GaN-(Al,Ga)N Core-Shell Nanowire Heterostructures / M. Hetzl [et al.] // Nano Letters. — 2016. — Vol. 16, no. 11. — P. 7098–7106.
77. *Francaviglia, L.* Anisotropic-Strain-Induced Band Gap Engineering in Nanowire-Based Quantum Dots / L. Francaviglia [et al.] // Nano Letters. — 2018. — Vol. 18, no. 4. — P. 2393–2401.
78. *Hung, S.-W.* Direct growth of β -FeSi₂ nanowires with infrared emission, ferromagnetism at room temperature and high magnetoresistance via a spontaneous chemical reaction method / S.-W. Hung [et al.] // Journal of Materials Chemistry. — 2011. — Vol. 21, no. 15. — P. 5704–5709.
79. *Liang, S.* Phase transformation in FeSi₂ nanowires / S. Liang [et al.] // Journal of Crystal Growth. — 2006. — Vol. 295, no. 2. — P. 166–171.
80. *Zhou, Q.* Epitaxial growth of vertically free-standing ultra-thin silicon nanowires / Q. Zhou [et al.] // Nanotechnology. — 2015. — Vol. 26, no. 7. — P. 075707.
81. *Shao, G.* Crystallographic characteristics and fine structures of semiconducting transition metal silicides / G. Shao [et al.] // Thin Solid Films. — 2011. — Vol. 519, no. 24. — P. 8446–8450.
82. *Tarasov, I.* Optical characteristics of an epitaxial Fe₃Si/Si(111) iron silicide film / I. Tarasov [et al.] // JETP Letters. — 2014. — Vol. 99, no. 10. — P. 565–569.

83. *Ovchinnikov, S.* Iron silicide-based ferromagnetic metal/semiconductor nanostructures / S. Ovchinnikov [et al.] // *Physics of the Solid State*. — 2016. — Vol. 58, no. 11. — P. 2277—2281.
84. *Yakovlev, I. A.* High uniaxial magnetic anisotropy of the $\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x$ films synthesized by MBE / I. A. Yakovlev, I. A. Tarasov, S. A. Lyashchenko // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 2017. — Vol. 440. — P. 161—163.
85. *Okamoto, H.* Desk handbook: phase diagrams for binary alloys / H. Okamoto. — ASM international, 2000. — P. 828.
86. *Christensen, N.* Electronic structure of $\beta\text{-FeSi}_2$ / N. Christensen // *Physical Review B*. — 1990. — Vol. 42, no. 11. — P. 7148.
87. *Varadwaj, K. S.* Phase-controlled growth of metastable Fe_5Si_3 nanowires by a vapor transport method / K. S. Varadwaj [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. — 2007. — Vol. 129, no. 27. — P. 8594—8599.
88. *Srivastava, P.* Giant magnetoresistance (GMR) in swift heavy ion irradiated Fe films on c-silicon (Fe/c-Si) / P. Srivastava, J. Tripathi // *Journal of Physics D: Applied Physics*. — 2006. — Vol. 39, no. 8. — P. 1465.
89. *Галкин, Н.* Формирование, кристаллическая структура и свойства кремния со встроенными нанокристаллитами дисилицида железа на подложках Si (100) / Н. Галкин [и др.] // *Физика и техника полупроводников*. — 2007. — Т. 9. — С. 1085—1092.
90. *Walser, R.* First phase nucleation in silicon-transition-metal planar interfaces / R. Walser, R. Bene // *Applied Physics Letters*. — 1976. — Vol. 28, no. 10. — P. 624—625.
91. *Novet, T.* New synthetic approach to extended solids: selective synthesis of iron silicides via the amorphous state / T. Novet, D. C. Johnson // *Journal of the American Chemical Society*. — 1991. — Vol. 113, no. 9. — P. 3398—3403.
92. *Alvarez, J.* Geometric and electronic structure of epitaxial iron silicides / J. Alvarez [et al.] // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. — 1993. — Vol. 11, no. 4. — P. 929—933.
93. *Балашев, В.* Исследование сверхтонких пленок силицида железа, выращенных твердофазной эпитаксией на поверхности Si(001) / В. Балашев [и др.] // *Физика твердого тела*. — 2010. — Т. 52, № 2. — С. 370—376.

94. *Варнаков, С.* Сравнение силицидов железа, полученных методами молекулярно-лучевой и твердофазной эпитаксии / С. Варнаков [и др.] // Сибирский журнал науки и технологий. — 2010. — № 4.
95. *Гомоюнова, М.* Формирование сверхтонких слоев силицидов железа на поверхности монокристаллического кремния / М. Гомоюнова, Д. Малыгин, И. Пронин // Физика твердого тела. — 2006. — Т. 48, № 10. — С. 1898—1902.
96. *Hohenberg, P.* Inhomogeneous electron gas / P. Hohenberg, W. Kohn // Physical Review. — 1964. — Vol. 136, 3B. — P. 864—871.
97. *Kohn, W.* Self-consistent equations including exchange and correlation effects / W. Kohn, L. Sham // Physical Review. — 1965. — Vol. 140, 4A. — A1133—A1138.
98. *Jones, R. O.* The density functional formalism, its applications and prospects / R. O. Jones, O. Gunnarsson // Reviews of Modern Physics. — 1989. — Vol. 61, no. 3. — P. 689.
99. *Gunnarsson, O.* Exchange and correlation in atoms, molecules, and solids by the spin-density-functional formalism / O. Gunnarsson, B. I. Lundqvist // Physical Review B. — 1976. — Vol. 13, no. 10. — P. 4274.
100. *Perdew, J.* Generalized gradient approximation made simple / J. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // Physical Review Letters. — 1996. — Vol. 77, no. 18. — P. 3865—3868.
101. *Jones, J. E.* On the determination of molecular fields.—II. From the equation of state of a gas / J. E. Jones // Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character. — 1924. — Vol. 106, no. 738. — P. 463—477.
102. *Daw, M.* Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals / M. Daw, M. Baskes // Physical Review B. — 1984. — Vol. 29, no. 12. — P. 6443—6453.
103. *Foiles, S.* Embedded-atom-method functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys / S. Foiles, M. Baskes, M. S. Daw // Physical review B. — 1986. — Vol. 33, no. 12. — P. 7983.

104. *Stillinger, F.* Computer simulation of local order in condensed phases of silicon / F. Stillinger, T. Weber // Physical Review B. — 1985. — Vol. 31, no. 8. — P. 5262—5271.
105. *Tersoff, J.* New empirical approach for the structure and energy of covalent systems / J. Tersoff // Physical Review B. — 1988. — Vol. 37, no. 12. — P. 6991—7000.
106. *Justo, J.* Interatomic potential for silicon defects and disordered phases / J. Justo, M. Bazant, E. Kaxiras // Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics. — 1998. — Vol. 58, no. 5. — P. 2539—2550.
107. *Balamane, H.* Comparative study of silicon empirical interatomic potentials / H. Balamane, T. Halicioglu, W. Tiller // Physical Review B. — 1992. — Vol. 46, no. 4. — P. 2250—2279.
108. *Daw, M.* Semiempirical, quantum mechanical calculation of hydrogen embrittlement in metals / M. Daw, M. Baskes // Physical Review Letters. — 1983. — Vol. 50, no. 17. — P. 1285—1288.
109. *Mishin, Y.* Phase stability in the Fe-Ni system: Investigation by first-principles calculations and atomistic simulations / Y. Mishin, M. Mehl, D. Papaconstantopoulos // Acta Materialia. — 2005. — Vol. 53, no. 15. — P. 4029—4041.
110. *Caprara, S.* Half-metallic spin polarized electron states in the chimney-ladder higher manganese silicides MnSi_{1-x} ($x= 1.75- 1.73$) with silicon vacancies / S. Caprara, E. Kulatov, V. Tugushev // The European Physical Journal B. — 2012. — Vol. 85, no. 5. — P. 1—12.
111. *Mahan, J. E.* The potential of higher manganese silicide as an optoelectronic thin film material / J. E. Mahan // Thin Solid Films. — 2004. — Vol. 461, no. 1. — P. 152—159.
112. *Iioka, M.* Solution growth and optical characterization of $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ / M. Iioka [et al.] // physica status solidi (c). — 2013. — Vol. 10, no. 12. — P. 1808—1811.
113. *Rebien, M.* Interband optical properties of higher manganese silicide thin films / M. Rebien [et al.] // Applied physics letters. — 2002. — Vol. 81, no. 4. — P. 649—651.
114. *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.

115. *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.
116. *Gao, B.* Interface structure prediction via CALYPSO method / B. Gao [et al.] // Science Bulletin. — 2019. — Vol. 64, no. 5. — P. 301–309.
117. *Chua, A.-S.* A genetic algorithm for predicting the structures of interfaces in multicomponent systems / A.-S. Chua [et al.] // Nature Materials. — 2010. — Vol. 9, no. 5. — P. 418–422.
118. *Kugler, S.* Structure of evaporated pure amorphous silicon: Neutron-diffraction and reverse Monte Carlo investigations / S. Kugler [et al.] // Physical Review B. — 1993. — Vol. 48, no. 10. — P. 7685.
119. *Jelver, L.* Determination of low-strain interfaces via geometric matching / L. Jelver [et al.] // Physical Review B. — 2017. — Vol. 96, no. 8. — P. 085306.
120. *Sayle, T.* Computer simulation of thin film heteroepitaxial ceramic interfaces using a near-coincidence-site lattice theory / T. Sayle [et al.] // Philosophical Magazine A: Physics of Condensed Matter, Structure, Defects and Mechanical Properties. — 1993. — Vol. 68, no. 3. — P. 565–573.
121. *Chai, J.* Thermodynamics, kinetics and electronic properties of point defects in β -FeSi₂ / J. Chai [et al.] // Physical Chemistry Chemical Physics. — 2019. — Vol. 21, no. 20. — P. 10497–10504.
122. *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.
123. *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.
124. *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.
125. *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.

126. *Jedrecy, N.* Epitaxy of β -FeSi₂ on Si(111) / N. Jedrecy [et al.] // Physical Review B. — 1993. — Vol. 48, no. 12. — P. 8801–8808.
127. *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.
128. *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.
129. *Pushkarev, R.* Structural features and surface composition of epitaxial α -FeSi₂ films obtained by CVD / R. Pushkarev [et al.] // Materials and Design. — 2018. — Vol. 137. — P. 422–429.
130. *Goldfarb, I.* Synthesis of ultrathin semiconducting iron silicide epilayers on Si(1 1 1) by high-temperature flash / I. Goldfarb // Surface Science. — 2004. — Vol. 554, no. 1. — P. L87–L93.
131. *Zou, Z.-Q.* Thermal stability of iron silicide nanowires epitaxially grown on Si (110) substrates / Z.-Q. Zou [et al.] // Applied Surface Science. — 2017. — Vol. 399. — P. 200–204.
132. *Chen, S.* Self-assembled endotaxial α -FeSi₂ nanowires with length tunability mediated by a thin nitride layer on (001)Si / S. Chen, H. Chen, L. Chen // Applied Physics Letters. — 2006. — Vol. 88, no. 19. — P. 193114.
133. *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.
134. *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.
135. *Allen, R.* Calculation of Dynamical Surface Properties of Noble-Gas Crystals. II. Molecular Dynamics / R. Allen, F. De Wette, A. Rahman // Physical Review. — 1969. — Vol. 179, no. 3. — P. 887.
136. *Kresse, G.* Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metalamorphous- semiconductor transition in germanium / G. Kresse, J. Hafner // Physical Review B. — 1994. — Vol. 49, no. 20. — P. 14251–14269.

137. *Kresse, G.* Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set / G. Kresse, J. Furthmüller // Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics. — 1996. — Vol. 54, no. 16. — P. 11169–11186.
138. *Blöchl, P.* Projector augmented-wave method / P. Blöchl // Physical Review B. — 1994. — Vol. 50, no. 24. — P. 17953–17979.
139. *Pack, J.* "special points for Brillouin-zone integrations"-a reply / J. Pack, H. Monkhorst // Physical Review B. — 1977. — Vol. 16, no. 4. — P. 1748–1749.
140. *Togo, A.* First principles phonon calculations in materials science / A. Togo, I. Tanaka // Scripta Materialia. — 2015. — Vol. 108. — P. 1–5.
141. *Togo, A.* First-principles phonon calculations of thermal expansion in Ti_3SiC_2 , Ti_3AlC_2 , and Ti_3GeC_2 / A. Togo [et al.] // Physical Review B. — 2010. — Vol. 81, no. 17. — P. 174301.
142. *Jain, A.* Effect of exchange–correlation on first-principles-driven lattice thermal conductivity predictions of crystalline silicon / A. Jain, A. J. McGaughey // Computational Materials Science. — 2015. — Vol. 110. — P. 115–120.
143. *Perdew, J. P.* Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces / J. P. Perdew [et al.] // Physical review letters. — 2008. — Vol. 100, no. 13. — P. 136406.
144. *Ibach, H.* Thermal expansion of silicon and zinc oxide (I) / H. Ibach // physica status solidi (b). — 1969. — Vol. 31, no. 2. — P. 625–634.
145. *Okada, Y.* Precise determination of lattice parameter and thermal expansion coefficient of silicon between 300 and 1500 K / Y. Okada, Y. Tokumaru // Journal of applied physics. — 1984. — Vol. 56, no. 2. — P. 314–320.
146. *Zhang, F.* Phase stability and thermal expansion property of FeSi_2 / F. Zhang, S. Saxena // Scripta Materialia. — 2006. — Vol. 54, no. 7. — P. 1375–1377.
147. *Detavernier, C.* Texture of tetragonal $\alpha\text{-FeSi}_2$ films on Si(001) / C. Detavernier [et al.] // Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics. — 2004. — Vol. 69, no. 17. — P. 174106.

148. *Imai, M.* Thermal expansion of semiconducting silicides β -FeSi₂ and Mg₂Si / M. Imai, Y. Isoda, H. Udono // *Intermetallics*. — 2015. — Vol. 67. — P. 75–80.
149. *Samsonov, G.* / G. Samsonov, I. Vinitiskii // *Handbook of Refractory Compounds*. — 1980.
150. *Andersson-Soderberg, M.* Master Thesis, Uppsala University, Sweden / M. Andersson-Soderberg. — 1986.
151. *Maex, K.* / K. Maex, M. Van Rossum // *Properties of Metal Silicides*. — 1995.
152. *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.
153. *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.
154. *Nelder, J. A.* A simplex method for function minimization / J. A. Nelder, R. Mead // *The computer journal*. — 1965. — Vol. 7, no. 4. — P. 308–313.
155. *Jaccodine, R.* Surface energy of germanium and silicon / R. Jaccodine // *Journal of the electrochemical society*. — 1963. — Vol. 110, no. 6. — P. 524.
156. *Tran, R.* Surface energies of elemental crystals / R. Tran [et al.] // *Scientific data*. — 2016. — Vol. 3, no. 1. — P. 1–13.
157. *Copel, M.* Surfactants in epitaxial growth / M. Copel [et al.] // *Physical review letters*. — 1989. — Vol. 63, no. 6. — P. 632.
158. *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.
159. *Daw, M. S.* Embedded Atom Method: Many-Atom Description of Metallic Cohesion / M. S. Daw // *Atomistic Simulation of Materials: Beyond Pair Potentials* / ed. by V. Vitek, D. J. Srolovitz. — Boston, MA : Springer US, 1989. — P. 181–191.

160. *Ercolesi, F.* Interatomic potentials from first-principles calculations: The force-matching method / F. Ercolesi, J. Adams // EPL. — 1994. — Vol. 26, no. 8. — P. 583–588.
161. *Семенкин, Е. С.* Эволюционные методы моделирования и оптимизации сложных систем: Электрон. учеб.-метод. комплекс дисциплины [Электронный ресурс] / Е. С. Семенкин [и др.]. — Красноярск : Сибирский федеральный университет, 2007. — 515 с. — Режим доступа: <http://elib.sfu-kras.ru/handle/2311/131773>.
162. *Попов, З. И.* Теоретическое исследование абсорбирования лития в аморфном и кристаллическом кремнии / З. И. Попов [и др.] // Журнал структурной химии. — 2011. — Т. 52, № 5. — С. 891–899.
163. *Moss, S.* Evidence of voids within the as-deposited structure of glassy silicon / S. Moss, J. Graczyk // Physical Review Letters. — 1969. — Vol. 23, no. 20. — P. 1167.
164. *Henkelman, G.* Climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths / G. Henkelman, B. Uberuaga, H. Jónsson // Journal of Chemical Physics. — 2000. — Vol. 113, no. 22. — P. 9901–9904.
165. *Plimpton, S.* Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics / S. Plimpton // Journal of Computational Physics. — 1995. — Vol. 117, no. 1. — P. 1–19.
166. *Hoover, W.* Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions / W. Hoover // Physical Review A. — 1985. — Vol. 31, no. 3. — P. 1695–1697.
167. *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.
168. *Pell, E.* Diffusion rate of Li in Si at low temperatures / E. Pell // Physical Review. — 1960. — Vol. 119, no. 4. — P. 1222–1225.