

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ПОИСК И ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ ФАЗ СИЛИЦИДОВ МАРГАНЦА НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ (001)

Т. А. Лубкова¹, А. А. Бычек², З. И. Попов^{3,4*}, И. В. Чепкасов⁵, М. А. Высотин^{1,2,4}

¹Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева
Российская Федерация, 660037, г. Красноярск, просп. им. газ. «Красноярский рабочий», 31

²Сибирский федеральный университет

Российская Федерация, 660041, г. Красноярск, просп. Свободный, 79

³Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
Российская Федерация, 119049, г. Москва, Ленинский просп., д. 4

⁴Институт физики им. Л. В. Киренского СО РАН

Российская Федерация, 660036, г. Красноярск, Академгородок, 50, стр. 38

⁵Хакасский государственный университет имени Н. Ф. Катанова

Российская Федерация, 655017, г. Абакан, просп. Ленина, 90

*E-mail: zipcool@bk.ru

Необходимость уменьшения массы и размеров электронных приборов и вместе с тем увеличения их быстродействия и энергоэффективности наиболее остро выражена в сфере космического приборостроения. Один из возможных путей развития электроники в этом направлении – переход к устройствам, базирующимся на новых физических принципах, таких как манипулирование спином электрона. Поиск новых материалов для таких устройств требует привлечения новых подходов в рамках современного материаловедения, включая использование методов теоретического предсказания соединений для их дальнейшего экспериментального синтеза и изучения.

Перспективная для спинтроники система Mn–Si является серьёзным вызовом для теоретических исследований из-за своей запутанной фазовой диаграммы с большим количеством метастабильных фаз, многие из которых обнаруживаются только в определённых наноразмерных системах, таких как тонкие плёнки. Представлен поиск и исследование новых фаз силицидов марганца, образование которых возможно при эпитаксиальном росте на поверхности кремния (001). Исследование проводилось при помощи квантово-химического моделирования с использованием эволюционного алгоритма поиска стабильных структур и расчетов в рамках теории функционала электронной плотности. Из всего разнообразия обнаруженных фаз наибольшим магнитным моментом – 0,71 μ_B на атом марганца, обладает тетрагональная P4/mmm-фаза дисилицида марганца. Для этой фазы были рассмотрены различные конфигурации интерфейсов с кристаллическим кремнием, определены их электронные и магнитные свойства. Высокое значение спиновой поляризации на уровне Ферми (–66 %) говорит о перспективности плёнок такого силицида для спинтронных устройств. Выявлено влияние конечной толщины плёнки на магнитные моменты атомов марганца, вплоть до исчезновения спиновой поляризации. Показано, что наличие интерфейса с кремниевой подложкой существенно сказывается только на ближайшем к нему слое силицида, в то время как оборванные связи на поверхностном слое силицида распространяют свое влияние на электронную структуру 2–3 слоев вглубь силицида, что позволяет говорить о сохранении магнитных свойств плёнок найденного силицида при их малой толщине, начиная с нескольких нанометров.

Ключевые слова: силициды, квантово-химические расчеты, спинтроника, силициды марганца, интерфейс, эпитаксиальный рост.

Siberian Journal of Science and Technology. 2017, Vol. 18, No. 4, P. 939–948

THEORETICAL SEARCH AND INVESTIGATION OF MAGNETIC MANGANESE SILICIDE PHASES ON SI (001) SURFACE

T. A. Lubkova¹, A. A. Bychek², Z. I. Popov^{3,4*}, I. V. Chepkasov⁵, M. A. Visotin^{1,2,4}

¹Reshetnev Siberian State University of Science and Technology
31, Krasnoyarsky Rabochy Av., Krasnoyarsk, 660037, Russian Federation

²Siberian Federal University

79, Svobodny Av., Krasnoyarsk, 660041, Russian Federation

³The National University of Science and Technology “MISIS”
4, Leninsky Av., Moscow, 119049, Russian Federation

⁴Kirensky Institute of Physics SB RAS
50/38, Akademgorodok, Krasnoyarsk 660036, Russian Federation
⁵Katanov Khakas State University
90, Lenin Av., Abakan, 655017, Russian Federation
*E-mail: zipcool@bk.ru

Necessity to reduce the mass and dimensions of electronic devices, and at the same time, increasing their performance and energy efficiency, is most pronounced in the field of space device engineering. One possible approach is to develop electronics based on new physical principles, such as manipulating electron spins. The search for materials for such devices requires new strategies within the framework of modern material science, including utilization of methods for theoretical prediction of compounds prospective for their further experimental synthesis and study.

One of promising spintronics material families, the Mn–Si system, is a serious challenge for theoretical studies because of its entangled phase diagram with a large number of metastable phases, many of which are found only in certain nanoscale systems such as thin films. The article presents a search and investigation of new manganese silicide phases that can form epitaxial thin films on (001) surface of silicon. This theoretical study was carried out using the evolutionary algorithm for stable structure prediction and is based on the calculations within the framework of the density functional theory. Among the found phases, the tetragonal P4/mmm phase of manganese disilicide has the largest magnetic moment of 0.71 μ_B per manganese atom.

For this phase various configurations of interfaces with crystalline silicon were modeled and their electronic and magnetic properties were determined. High value of spin polarization at the Fermi level (–66 %) indicates the silicide's great potential for spintronics applications. Additionally, the effect of the finite film thickness on the magnetic moments on manganese atoms, up to the suppression of the spin polarization, is revealed. It is shown that the presence of an interface with a silicon substrate significantly affects only the nearest disilicide layer, while the dangling bonds on the disilicide film surface have influence on the electronic structure of 2–3 layers deep into the silicide. This argues for the preservation of the magnetic properties in the disilicide films despite their small thickness starting from several nanometers.

Keywords: silicides, quantum-chemical calculations, spintronics, manganese silicide, interface, epitaxial growth.

Введение. Непроходящий интерес к исследованию сверхтонких эпитаксиальных плёнок на поверхности кремния связан с тем, что в материалах данного класса наиболее ярко проявляется взаимосвязь оптических, электронных и магнитных свойств [1; 2], а также с их перспективностью с точки зрения микроэлектроники, фотовольтаики, оптоэлектроники и термоэлектрических материалов [3–6]. Кроме того, данные планарные гетероструктуры представляют большой интерес для спинтроники [7]. Проектирование эффективно работающих приборов спинтроники требует использования материалов, отвечающих ряду требований: устойчивость к внешним воздействиям, интеграция с современной кремниевой электроникой, большое время спиновой когерентности, высокая подвижность носителей [8]. Соответственно, наиболее привлекательной и реалистичной представляется идея создания сверхтонких гибридных гетероструктур «ферромагнитный металл / полупроводник», где в роли полупроводника используется кремний [9–12], который обладает слабым спин-орбитальным взаимодействием, что обеспечивает большое время жизни спинового состояния и, соответственно, большую длину спиновой диффузии.

В последние годы особое внимание заслужили силициды марганца и их тонкие плёнки. Эти соединения представляют интерес не только с практической, но и с фундаментальной точки зрения: ни кремний, ни марганец в чистом виде не являются ферромагнетиками, однако их сплав является ферромагнетиком уже при комнатной температуре. При этом было обнаружено, что тонкие плёнки силицида марганца обладают ферромагнетизмом с температурой Кюри

выше 400 К, что гораздо выше, чем у любой из известных объёмных фаз [13]. Тем не менее, механизм возникновения ферромагнитного упорядочения в магнитных полупроводниках, к которым относятся и высшие силициды марганца $MnSi_{1.75}$, до сих пор до конца не выяснен [14].

Соединения Mn–Si обладают весьма запутанной фазовой диаграммой и большим количеством метастабильных фаз, многие из которых обнаруживаются только в определённых наноразмерных системах [15; 16]. Наряду с этим, сжатие или растяжение решётки силицида, вызванное подложкой, на которой осуществляется эпитаксиальный рост тонкой плёнки, может приводить к значительному изменению магнитных свойств [17]. Тем не менее, структура интерфейсов $Mn_{(1-x)}Si_x/Si$ и процессы, происходящие в них, остаются малоизученными. Ситуация осложняется ещё и тем, что рост сверхтонких плёнок марганца и его силицидов очень чувствителен ко многим деталям эксперимента, что иногда приводит к весьма противоречивым результатам при анализе структуры области интерфейса [18; 19]. В связи с этим использование теоретического квантово-химического моделирования может внести неоценимый вклад в понимание взаимосвязи структурных, электронных и магнитных свойств данных систем. Ранее, на примере моносилицида железа на поверхности кремния, было показано, что использование первопринципных расчётов даёт хорошее согласие с экспериментальными данными при определении наиболее выгодной структуры интерфейса и его свойств [20].

В настоящей работе представлен теоретический поиск метастабильных фаз силицидов марганца,

которые могут расти эпитаксиально на поверхности (001) кремния. Для найденной ферромагнитной фазы дисилицида были определены электронные и магнитные свойства, а также структура интерфейса с поверхностью Si (001).

Методы расчета. Все расчеты полной энергии новых фаз, а также оптимизация геометрии плёнок и интерфейсов, осуществлялись в лицензионном программном пакете VASP 5.3 (Vienna Ab-initio Simulation Package) [21–23] в рамках метода функционала плотности (DFT) [24; 25] с использованием базиса плоских волн и PAW-формализма [26; 27]. Вычисления проведены в рамках обобщенного градиентного приближения (GGA) с обменно-корреляционным функционалом PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [28]. Энергия обрезания базиса плоских волн E_{cutoff} равнялась 300 эВ. Сэмплирование обратной зоны Бриллюэна производилось по схеме Монхорста–Пака [29] с шагом не более $0,046 \text{ \AA}^{-1}$.

Для поиска новых фаз, образование которых возможно на поверхности (001) кремния, в данной работе использовался оригинальный подход. В его основе лежит хорошо зарекомендовавший себя метод нахождения новых фаз с помощью эволюционного алгоритма предсказания новых структур Universal Structure Predictor: Evolutionary Xtallography (USPEX) [30–32], основывающегося на результатах квантово-химических расчётов. При этом во время поиска были наложены ограничения на размеры расчётной ячейки по двум осям, что позволило искать эпитаксиальные фазы, т. е. с наименьшим расхождением по параметрам решётки с поверхностью кремния.

С помощью эволюционного алгоритма USPEX был произведен поиск фаз в системе Mn_xSi_y , при этом только один из параметров решетки менялся свобод-

но, а два других были зафиксированы на величинах 10,900 и 5,450 Å , что соответствует суперячейке 2×1 поверхности Si (001). Поиск был ограничен составами $x + y \leq 20$.

Для оценки стабильности новых структур была рассчитана энергия их образования на один атом:

$$E_{\text{form}} = [E(\text{Mn}_x\text{Si}_y) - x \cdot E_{\text{epitax}}(\text{Mn}) - y \cdot E(\text{Si})] / (x + y) \quad (1)$$

где $E(\text{Si})$ – энергия связи в кристалле кремния; $E_{\text{epitax}}(\text{Mn})$ – энергия связи в эпитаксиальной фазе марганца, найденной также с помощью алгоритма USPEX.

На основе данной величины была построена выпуклая оболочка множества энергий структур переменного состава, которая указывает на структуры, термодинамически стабильные по отношению к разделению на несколько других фаз. Результаты поиска структур представлены на рис. 1.

Для наиболее стабильных фаз была определена электронная и магнитная структуры, включая суммарный магнитный момент в пересчете на 1 атом марганца M_{Mn} . Результаты представлены в табл. 1.

В процессе поиска была обнаружена эпитаксиальная фаза марганца, обладающая тетрагональной сингонией пространственной группы $P4_2/mnm$ с параметрами элементарной ячейки $a = b = 3,854 \text{ Å}$, $c = 2,778 \text{ Å}$. Однако энергия образования данной фазы в объеме на 0,117 эВ/атом выше альфа-фазы марганца, и, соответственно, рост данной фазы может происходить только в сильно неравновесных условиях, например, в процессе напыления сверхтонких плёнок на подложку Si (001).

Также выявлена тенденция к увеличению среднего значения магнитного момента атомов марганца в решетке силицидов Mn_xSi_y по мере уменьшения отношения $x:y$.

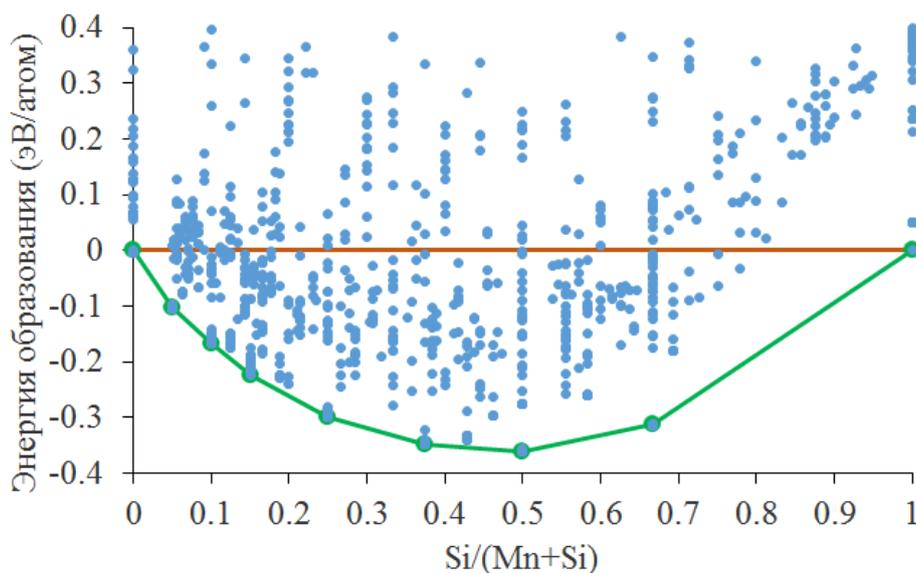


Рис. 1. Выпуклая оболочка множества энергий структур переменного состава Mn_xSi_y , найденных с помощью USPEX

Fig. 1. Convex shell of energy sets of variable composition structure Mn_xSi_y , found with the help of USPEX

Найденные эпитаксиальные фазы Mn_xSi_y

Состав	x в $Mn_{(1-x)}Si_x$	E_{form} , эВ	M_{Mn} , μ_B
Mn_{16}	0,000	–	0,00
$Mn_{19}Si$	0,050	–0,098	0,02
$Mn_{18}Si_2$	0,100	–0,163	0,17
$Mn_{17}Si_3$	0,150	–0,224	0,09
$Mn_{12}Si_4$	0,250	–0,283	0,15
$Mn_{10}Si_6$	0,375	–0,341	0,22
Mn_7Si_7	0,500	–0,357	0,20
Mn_4Si_8	0,670	–0,311	0,71

С помощью анализа локального окружения атомов (Common Neighbor Analysis [33]) было показано, что в найденных фазах $Mn_{19}Si$, $Mn_{18}Si_2$ и $Mn_{17}Si_3$ атомы располагаются в узлах гранцентрированной кубической (ГЦК) решётки и являются, по сути, одной и той же фазой гамма-марганца с замещением некоторых атомов на кремний. При этом данная фаза располагается в расчетной ячейке так, что направление (001) ГЦК-решетки совпадало с осью ячейки z (размер ячейки, вдоль которой он не был фиксирован и мог изменяться), а оси x и y оказались направлены вдоль направлений (310) и (–130) ГЦК-решетки. Магнитные моменты на атомах Mn, располагавшихся в разных атомных слоях, перпендикулярных оси z , были противоположно направлены, что согласуется с показанным ранее антиферромагнитным порядком в ГЦК-фазе марганца [34]. Следствием такого упорядочения является низкий суммарный магнитный момент на ячейку в этих трех фазах ($< 0,17 \mu_B$) при ненулевом моменте на атомах марганца (1–1,5 μ_B).

Другие найденные структуры силицидов $Mn_{12}Si_4$, $Mn_{10}Si_6$, Mn_7Si_7 , Mn_4Si_8 имеют схожую между собой структуру, в которой вдоль оси z происходит чередование двух слоев: в одном слое (A) находятся только атомы Mn, в другом слое (B) – атомы Si и Mn. При этом внутри слоя атомы располагаются в узлах квадратной решетки (период её равен $2,725 \text{ \AA} = 5,450/2 \text{ \AA}$). Было обнаружено, что наибольшими магнитными моментами обладают атомы Mn, расположенные в слоях B (1,7–2,2 μ_B), в то время как атомы марганца слоев A имеют противоположный знак магнитного момента (–0,3 ... –0,5 μ_B).

Найденная нами фаза дисилицида марганца (Mn_4Si_8) имеет тетрагональную симметрию группы $P4/mmm$ с элементарной ячейкой размерами $a = b = 2,758 \text{ \AA}$, $c = 5,128 \text{ \AA}$, содержащей 1 атом марганца и 2 атома кремния. Данная фаза располагается в расчетной ячейке ($10,900 \text{ \AA} \times 5,450 \text{ \AA}$) осями c и a вдоль осей x и y соответственно. При этом вдоль направления z имеет место чередование слоя только марганца (с половинным заполнением узлов квадратной решетки) и слоя только кремния, в результате чего все атомы Mn имеют сонаправленный магнитный момент. Среди найденных нами эпитаксиальных фаз эта фаза единственная, в которой имеется ферромагнитное упоря-

дочение, а средний магнитный момент атомов марганца в ней максимален. Кроме того, она обладает значительной спиновой поляризацией (–66 %), рассчитанной из соотношения вкладов плотностей состояний (Density of States, DOS) в области уровня Ферми (рис. 2), что может представлять большой интерес для спинтроники. Соответственно, дальнейшие исследования были сконцентрированы на изучении этой фазы и её интерфейсов с поверхностью кремния.

Исследование структуры интерфейса Mn_4Si_8/Si (001). Для тонких пленок большое значение имеет не только структура интерфейса между пленкой и подложкой, но и поверхность самой пленки. Поэтому, прежде чем приступить к построению модели интерфейса, необходимо определить наиболее энергетически выгодное строение поверхности тонкой пленки. Предполагая гладкую, шероховатую плёнку, рассчитывалась поверхность (100) дисилицида, которая соответствует плоскости xy расчетной ячейки ($10,900 \text{ \AA} \times 5,450 \text{ \AA}$), параллельной плоскости предполагаемой подложки. В направлении (100) найденной фазы дисилицида происходит описанное выше чередование слоёв, поэтому были рассмотрены варианты, когда поверхность пленки силицида покрывает слой A , содержащий только атомы марганца, или слой B , содержащий атомы кремния. Для этого были проведены полные оптимизации геометрий и рассчитаны энергии образования E_{form} пластин дисилицида, состоящих из семи атомных слоев: АВАВАВА или ВАВАВАВ. Полученные энергии образования были ниже для пластин с поверхностью, оканчивающейся слоем B .

Для сравнения энергии интерфейса с энергией поверхности кремния была рассчитана структура чистой поверхности Si (001). Для этого использовалась пластина, вырезанная из суперячейки кремния, содержащей $1 \times 2 \times 2$ элементарных ячеек (7 атомных слоев). С целью исключить влияние на электронные свойства области интерфейса нескомпенсированных оборванных связей кремния с противоположной поверхности кремниевой пластины, эти оборванные связи были терминированы атомами водорода. Внешняя поверхность пленки силицида, не контактирующая с пластиной кремния, оканчивалась слоем B в соответствии с полученным выше результатом.

Далее были смоделированы возможные структуры интерфейса поверхности кремния (001) с поверхностью (100) найденной фазы дисилицида марганца. Для того, чтобы определить наиболее оптимальную по энергии структуру интерфейса между пленкой силицида и кремниевой подложкой, были рассмотрены различные варианты, во-первых, типа слоя силицида (*A* или *B*), непосредственно прилегающего к подложке, и, во-вторых, смещения фаз друг относительно друга. Для каждого варианта совмещения проводилась полная геометрическая оптимизация всех атомов. В случае наложения слоем *A* пленка силицида состояла из 6 атомных слоев (BABAВА от поверхности вглубь), в случае слоя *B* – из 7 атомных слоев (BABAВAB). Энергия интерфейса $E_{\text{interface}}$ рассчитывалась по формуле

$$E_{\text{interface}} = E(\text{Mn}_4\text{Si}_8 / \text{sub}) - n_{f,u} \cdot E(\text{Mn}_4\text{Si}_8) - E_{\text{sub}} - \gamma \cdot E(\text{Si}) \quad (2)$$

где $E(\text{Mn}_4\text{Si}_8 / \text{sub})$ – энергия всей системы пленки силицида на кремниевой подложке; $E(\text{Mn}_4\text{Si}_8)$ – полная энергия формульной единицы силицида; $n_{f,u}$ – число формульных единиц Mn_4Si_8 в системе; E_{sub} – полная энергия подложки; γ – число атомов кремния в дополнительном слое *B*; $E(\text{Si})$ – энергия связи в кристалле кремния. В табл. 2 представлены значения, рассчитанные для различных вариантов совмещения (рис. 3).

В случае, когда Mn_4Si_8 накладывается на подложку слоем *A*, который содержит только атомы марганца, наиболее выгодным является совмещение, при котором атомы Si подложки, имеющие по две оборванные связи, располагаются по обе стороны от цепочки атомов Mn силицида (вариант № 3 на рис. 3). При этом направление связи Si–Mn совпадает с направлением оборванных связей как атома кремния из подложки, так и атома марганца. В этом случае энергия связи на 2,5–4,1 эВ/ячейку ниже, чем для остальных рассмотренных вариантов.

В случае укладки Mn_4Si_8 на подложку слоем *B*, который содержит только атомы кремния, все варианты относительного расположения оказываются более близкими по энергии. Наиболее выгодными являются

совмещения, при котором атомы Si подложки располагаются под центрами квадратов или под центрами связей Si–Si, направленными вдоль оси *Y* (варианты № 1 и № 4 на рис. 3 соответственно). При такой структуре интерфейса энергия связи на 0,36 эВ/ячейку выше, чем в случае, когда Mn_4Si_8 совмещается с подложкой слоем *A* (с расположением по варианту № 1). Также стоит отметить, что расположение атома Si подложки под атомом Si силицида (вариант № 3) является наименее выгодным для совмещения по слою *B*.

Электронные и магнитные свойства в области интерфейса $\text{Mn}_4\text{Si}_8/\text{Si}$ (001). Таким образом, наименьшей энергией обладает интерфейс с совмещением варианта № 4 с контактным слоем *B*. Для данной структуры интерфейса были исследованы электронные и магнитные свойства с помощью спин-поляризованных расчетов с проектированием электронных состояний на атомы. Спин-разрешенные парциальные плотности состояний (pDOS) для каждого атомарного слоя представлены на рис. 4.

Из распределения плотностей состояний следует, что в слоях, непосредственно прилегающих к интерфейсу, кремний приобретает проводящие свойства, при этом наибольший вклад в районе уровня Ферми вносит слой силицида, расположенный непосредственно за примыкающим к кремнию слоем. Для того, чтобы более подробно проследить изменение электронных свойств в зависимости от толщины слоя силицида, был выполнен спин-поляризованный расчет для структуры, содержащей дополнительный слой силицида (т. е. два дополнительных атомных слоя *A* и *B*). Результаты, полученные для такой структуры, представлены на рис. 5.

Кроме того, были рассчитаны свойства интерфейса с пятислойным силицидом марганца и произведено сравнение его магнитных свойств с 3- и 4-слойным силицидом.

Было показано, что независимо от количества слоев силицида магнитный момент на атомах марганца, непосредственно прилегающих к кристаллическому кремнию, составляет значение ниже, чем 0,71 μ_B , т. е. ниже, чем в объемном случае (табл. 3).

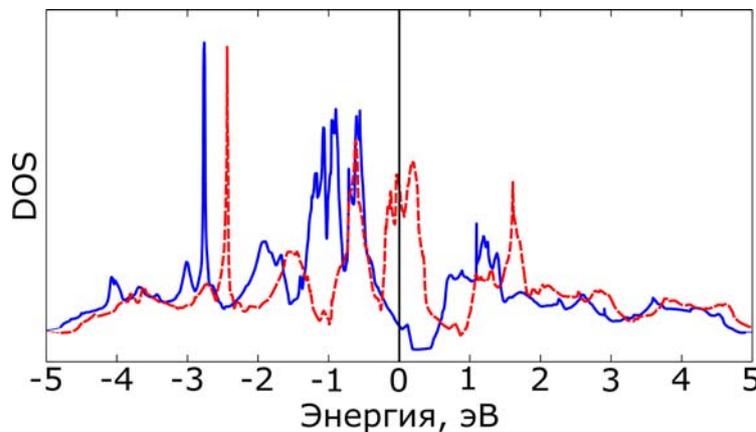


Рис. 2. Плотность состояний (DOS) P4/mmm-фазы Mn_4Si_8 : сплошной линией показана DOS со спином вверх, пунктирной – DOS со спином вниз; уровень Ферми соответствует 0 эВ

Fig. 2. State density (DOS) P4/mmm of phase Mn_4Si_8 : solid line shows DOS with the spin up, a dotted line shows DOS with the spin down. Fermi edge is 0 eV

Энергии границы раздела фаз $E_{\text{interface}}$ при различных вариантах строения интерфейса, эВ/ячейку

Относительное расположение	Слой A	Слой B
№ 1	6,33	1,87
№ 2	5,55	2,02
№ 3	2,20	2,38
№ 4	4,71	1,83

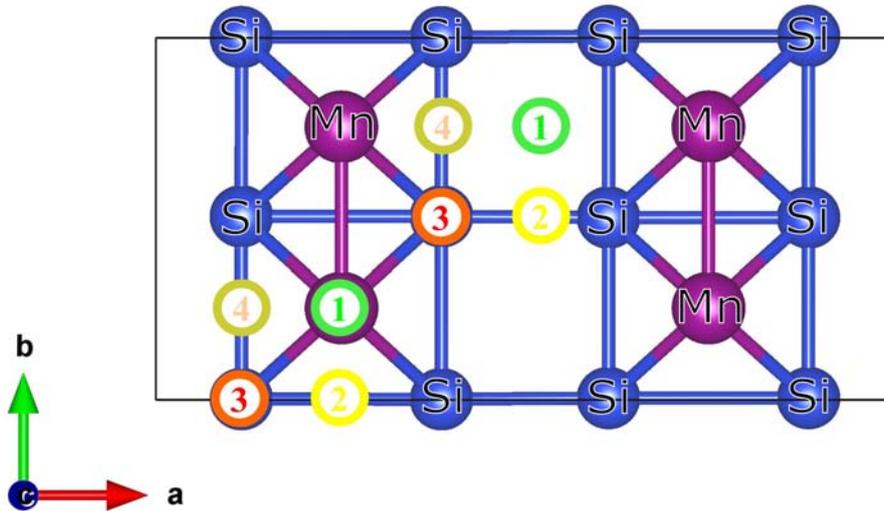


Рис. 3. Позиции, которые занимают верхние атомы Si подложки при различных вариантах расположения подложки относительно силицида Mn_4Si_8 : атомы Mn принадлежат слою A, атомы Si – слою B

Fig. 3. Positions which upper atoms of Si foundation hold in specific configuration of foundation with respect to silicide Mn_4Si_8 . Atoms Mn belongs to the layer A, atoms Si belongs to the layer B

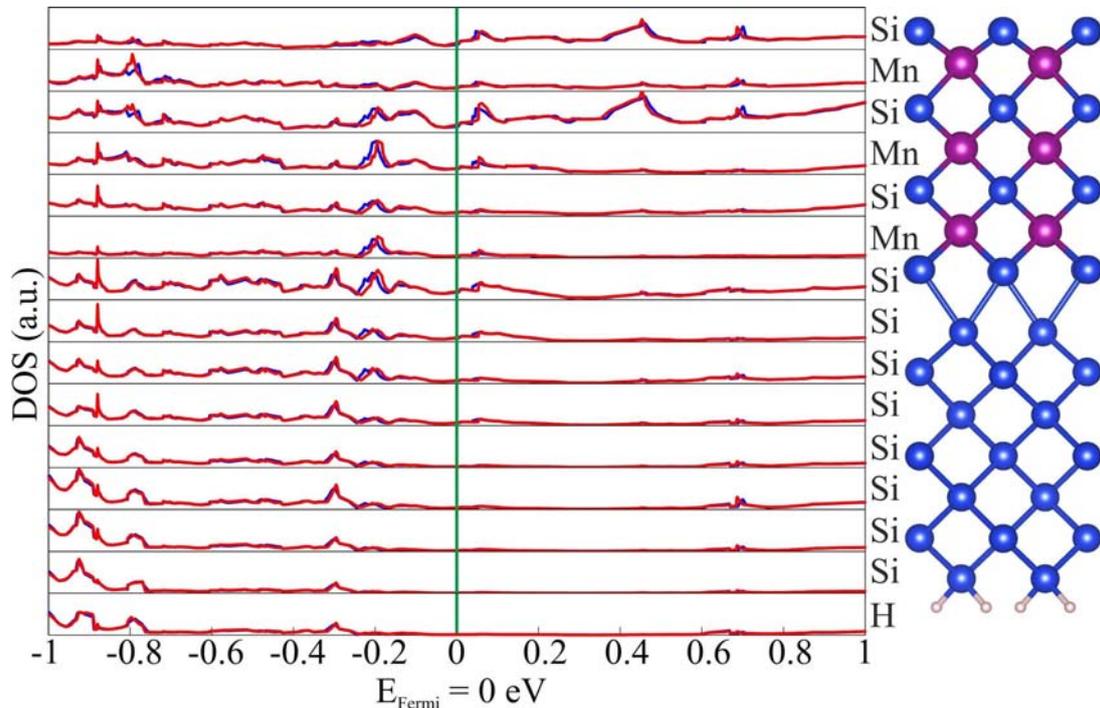


Рис. 4. Плотности состояний (DOS) и структура области интерфейса $\text{Mn}_4\text{Si}_8/(001)\text{Si}$ с 3 слоями силицида

Fig. 4. State density (DOS) and structure of interface area $\text{Mn}_4\text{Si}_8/(001)\text{Si}$ with 3 layers of silicide

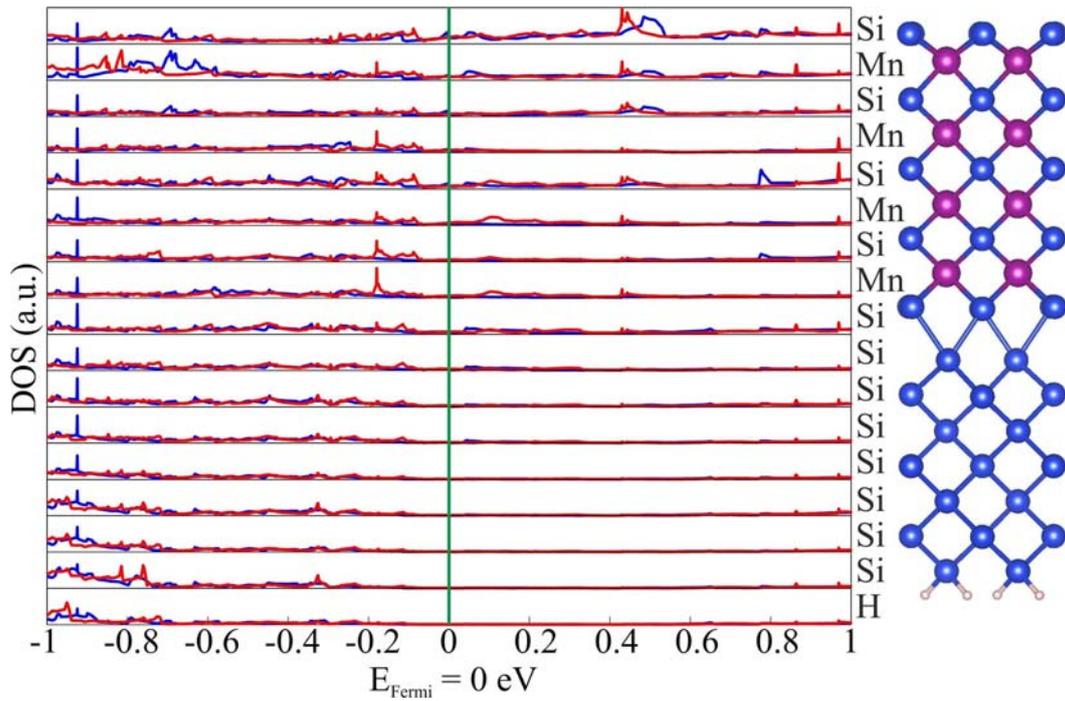


Рис. 5. Плотности состояний (DOS) и структура области интерфейса $Mn_4Si_8/(001)Si$ с 4 слоями силицида

Fig. 5. State density (DOS) and structure of interface area $Mn_4Si_8/(001)Si$ with 4 layers of silicide

Таблица 3

Магнитный момент на атомах Mn в структуре $Mn_4Si_8/(001)Si$ в зависимости от количества слоёв силицида

Количество слоёв Mn_4Si_8	Среднее значение магнитного момента на атом Mn, μ_B	Значение магнитного момента на атом Mn (μ_B) в зависимости от номера слоя от области интерфейса				
		1	2	3	4	5
5	0,33	0,36	0,80	0,63	0,07	-0,14
4	0,25	0,39	0,80	0,03	-0,20	-
3	0,03	0,23	0,00	-0,30	-	-

Магнитный момент атомов марганца вблизи чистой поверхности плёнки силицида имеет противоположный знак, однако с увеличением толщины плёнки его абсолютная величина стремится к нулю. Самое большое значение магнитного момента (0,8 μ_B) наблюдается на атомах второго слоя силицида при условии, что толщина плёнки составляет не менее 4-х слоёв силицида. Также можно заключить, что наличие интерфейса сказывается только на ближайший к нему слой силицида, в то время как влияние чистой поверхности распространяется минимум на 2 слоя вглубь.

Заключение. Был произведён поиск фаз силицидов марганца, образование которых вероятно при эпитаксиальном росте на поверхности кремния Si (001). Все обнаруженные фазы являются проводящими и проявляют склонность к антиферромагнитному упорядочению магнитных моментов, за исключением немагнитной $P4_2/mnm$ -фазы марганца и ферромагнитной фазы Mn_4Si_8 с высокой спиновой поляризацией. Изучены структуры интерфейсов, образованных поверхностью кремния (001) и найденным силицидом Mn_4Si_8 .

Определена наиболее энергетически выгодная атомная структура, а также электронные и магнитные свойства интерфейсов. При уменьшении толщины пленки Mn_4Si_8 до 3-х элементарных ячеек наблюдается подавление магнитного упорядочения и исчезновение спиновой поляризации. Также обнаружено, что влияние чистой поверхности распространяется минимум на 2 слоя вглубь, что можно соотнести с вкладом от оборванных связей. При этом наличие интерфейса сказывается только на ближайший к нему слой силицида, что позволяет говорить о сохранении магнитных свойств плёнок найденного силицида при их малой толщине вплоть до нескольких нанометров. Благодаря высокому значению отрицательной спиновой поляризации (-66 %) тонкие плёнки найденной фазы силицида марганца могут стать перспективным материалом для спинтронных устройств.

Благодарности. Авторы выражают благодарность Информационно-вычислительному центру Новосибирского государственного университета и Межведомственному суперкомпьютерному центру РАН за предоставленный доступ к вычислительным ресурсам.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-32-00252 мол_а и 17-42-190308 р_а и программы поддержки ведущих научных школ России (НШ-7559.2016.2).

Acknowledgments. The authors would like to thank the Information Technology Centre of Novosibirsk State University and Joint Supercomputer Center of RAS for providing access to cluster computational resources. This work was supported by the RFBR, through the research project No. 16-32-00252 mol_a and 17-42-190308 r_a, and by the leading Russian scientific school support programme (NSh-7559.2016.2).

Библиографические ссылки

1. Ферг А. Происхождение, развитие и перспективы спинтроники // Успехи физических наук. 2008. Т. 178, № 12. С. 1336–1348.
2. Грюнберг П. А. От спиновых волн к гигантскому магнетосопротивлению и далее // Успехи физических наук. 2008. Т. 178, № 12. С. 1349–1358.
3. Semiconducting silicide-silicon heterostructures: growth, properties and applications / J. Derrien [et al.] // Applied surface science. 1992. Vol. 56. P. 382–393.
4. “Nanoparticle-in-Alloy” approach to efficient thermoelectrics: silicides in SiGe / N. Mingo [et al.] // Nano letters. 2009. Vol. 9, No. 2. P. 711–715.
5. Senthilarasu S., Sathyamoorthy R., Lalitha S. Synthesis and characterization of β -FeSi₂ grown by thermal annealing of Fe/Si bilayers for photovoltaic applications // Solar energy materials and solar cells. 2004. Vol. 82, No. 1. P. 299–305.
6. Brief observe on iron silicide growth on amorphous silicon / A. S. Gournik [et al.] // Physica status solidi (c). 2013. Vol. 10, No. 12. P. 1742–1745.
7. Eschrig M. Spin-polarized supercurrents for spintronics: a review of current progress // Reports on Progress in Physics. 2015. Vol. 78, No. 10. P. 104501.
8. Моргунов Р. Б., Дмитриев А. И. Спиновая динамика в наноструктурах магнитных полупроводников (обзор) // Физика твердого тела. 2009. Т. 51, № 10. С. 1873–1889.
9. Odkhuu D., Yun W. S., Hong S. C. Magnetocrystalline anisotropy energy and spin polarization of Fe₃Si in bulk and on Si (001) and Si (111) substrates // Thin Solid Films. 2011. Vol. 519, No. 23. P. 8218–8222.
10. Naito M., Ishimaru M. Early stage of the crystallization in amorphous Fe–Si layers: formation and growth of metastable α -FeSi₂ // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 2009. Vol. 267, No. 8. P. 1290–1293.
11. Structural asymmetry of Si/Fe and Fe/Si interface in Fe/Si multilayers / S. R. Naik [et al.] // Journal of Physics D: Applied Physics. 2008. Vol. 41, No. 11. P. 115307.
12. Magnetic properties and nonmagnetic phases formation in (Fe/Si)_n films / S. N. Varnakov [et al.] // Journal of Applied Physics. 2008. Vol. 104, No. 9. P. 094703.
13. Above room temperature ferromagnetism in Mn-ion implanted Si / M. Bolduc, [et al.] // Physical Review B. 2005. Vol. 71, No. 3. P. 033302.
14. Структура, электрические и магнитные свойства и природа ферромагнетизма при комнатной температуре в кремнии, имплантированном марганцем / А. Ф. Орлов [и др.] // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2009. Т. 136, № 4. С. 703–710.
15. Hortamani M., Kratzer P., Scheffler M. Density-functional study of Mn monosilicide on the Si (111) surface: Film formation versus island nucleation // Physical Review B. 2007. Vol. 76, No. 23. P. 235426.
16. Formation of higher manganese silicide films on silicon / T. S. Kamilov [et al.] // Technical physics. 2005. Vol. 50, No. 8. P. 1102–1104.
17. Geisler B., Kratzer P. Strain stabilization and thickness dependence of magnetism in epitaxial transition metal monosilicide thin films on Si (111) // Physical Review B. 2013. Vol. 88, No. 11. P. 115433.
18. Formation and characterization of manganese silicide on Si (111) and Si (100) substrates / K. H. Kim [et al.] // Journal of the Korean Physical Society. 2007. Vol. 51, No. 3. P. 1032.
19. Initial growth stages of manganese films on the Si (100) 2×1 surface / S. N. Varnakov [et al.] // Physics of the Solid State. 2014. Vol. 56, No. 2. P. 380–384.
20. Interface structure and stabilization of metastable B2-FeSi/Si (111) studied with low-energy electron diffraction and density functional theory / S. Walter [et al.] // Journal of Physics: Condensed Matter. 2003. Vol. 15, No. 30. P. 5207.
21. Kresse G., Hafner J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals // Physical Review B. 1993. Vol. 47, No. 1. P. 558.
22. Kresse G., Hafner J. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium // Physical Review B. 1994. Vol. 49, No. 20. P. 14251.
23. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // Physical review B. 1996. Vol. 54, No. 16. P. 11169.
24. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas // Physical review. 1964. Vol. 136, No. 3B. P. B864.
25. Kohn W., Sham L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects // Physical review. 1965. Vol. 140, No. 4A. P. A1133.
26. Blöchl P. E. Projector augmented-wave method // Physical review B. 1994. Vol. 50, No. 24. P. 17953.
27. Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // Physical Review B. 1999. Vol. 59, No. 3. P. 1758.
28. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // Physical review letters. 1996. Vol. 77, No. 18. P. 3865.
29. Monkhorst H. J., Pack J. D. Special points for Brillouin-zone integrations // Physical review B. 1976. Vol. 13, No. 12. P. 5188.
30. Oganov A. R., Glass C. W. Crystal structure prediction using ab initio evolutionary techniques: Principles and applications // The Journal of chemical physics. 2006. Vol. 124, No. 24. P. 244704.
31. Oganov A. R., Lyakhov A. O., Valle M. How Evolutionary Crystal Structure Prediction Works and Why // Accounts of chemical research. 2011. Vol. 44, No. 3. P. 227–237.

32. New developments in evolutionary structure prediction algorithm USPEX / A. O. Lyakhov [et al.] // *Computer Physics Communications*. 2013. Vol. 184, No. 4. P. 1172–1182.

33. Faken D., Jónsson H. Systematic analysis of local atomic structure combined with 3D computer graphics // *Computational Materials Science*. 1994. Vol. 2, No. 2. P. 279–286.

34. Magnetism in bcc and fcc manganese / G. Fuster [et al.] // *Physical Review B*. 1988. Vol. 38, No. 1. P. 423.

References

1. Fert A. [The origin, development and future of spintronics]. *Uspekhi fizicheskikh nauk*. 2008, Vol. 178, No. 12, P. 1336–1348 (In Russ.).

2. Grünberg P. A. [From spinwaves to giant magnetoresistance and beyond]. *Uspekhi fizicheskikh nauk*. 2008, Vol. 51, No. 12, P. 1349–1358 (In Russ.).

3. Derrien J., Chevrier J., Le Thanh V., Mahan J. E. Semiconducting silicide-silicon heterostructures: growth, properties and applications. *Applied surface science*. 1992, Vol. 56, P. 382–393.

4. Mingo N., Hauser D., Kobayashi N. P., Plissonnier M., Shakouri A. “Nanoparticle-in-Alloy” approach to efficient thermoelectrics: silicides in SiGe. *Nano letters*. 2009, Vol. 9, No. 2, P. 711–715.

5. Senthilarasu S., Sathyamoorthy R., Lalitha S. Synthesis and characterization of β -FeSi₂ grown by thermal annealing of Fe/Si bilayers for photovoltaic applications. *Solar energy materials and solar cells*. 2004, Vol. 82, No. 1, P. 299–305.

6. Goualnik A. S., Lin K. W., Dotsenko S. A., Galkin N. G., Plotnikov V. S., Pustovalov E. V., Cherednichenko A. I., Vavanova S. V., Shevlyagin A. V., Gutakovskii A. K., Neklyudova, M. A. Brief observe on iron silicide growth on amorphous silicon. *Physica status solidi (c)*. 2013, Vol. 10, No. 12, P. 1742–1745.

7. Eschrig M. Spin-polarized supercurrents for spintronics: a review of current progress *Reports on Progress in Physics*. 2015, Vol. 78, No. 10, P. 104501.

8. Morgunov R. B. Dmitriev A. I. [Spin dynamics in magnetic semiconductor nanostructures]. *Fizika tverdogo tela*. 2009, Vol. 51, No. 10, P. 1985–2002 (In Russ.).

9. Odkhuu D., Yun W. S., Hong S. C. Magnetocrystalline anisotropy energy and spin polarization of Fe₃Si in bulk and on Si (001) and Si (111) substrates. *Thin Solid Films*. 2011, Vol. 519, No. 23, P. 8218–8222.

10. Naito M., Ishimaru M. Early stage of the crystallization in amorphous Fe–Si layers: formation and growth of metastable α -FeSi₂. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2009, Vol. 267, No. 8, P. 1290–1293.

11. Naik S. R., Rai S., Tiwari M. K., Lodha G. S. Structural asymmetry of Si/Fe and Fe/Si interface in Fe/Si multilayers. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2008, Vol. 41, No. 11, P. 115307.

12. Varnakov S. N., Komogortsev S. V., Ovchinnikov S. G., Bartolome J., Sese J. Magnetic properties and nonmagnetic phases formation in (Fe/Si)_n films. *Journal of Applied Physics*. 2008, Vol. 104, No. 9, P. 094703.

13. Bolduc M., Awo-Affouda C., Stollenwerk A., Huang M. B., Ramos F. G., Agnello G., LaBella V. P. Above room temperature ferromagnetism in Mn-ion implanted Si *Physical Review B*, 2005, Vol. 71, No. 3, P. 033302.

14. Orlov A. F., Granovsky A. B., Balagurov L. A., Kulemanov I. V., Parkhomenko Y. N., Perov N. S., Gan'shina E. A., Bublik V. T., Shcherbachev K. D., Kartavykh A. V., Vdovin V. I., Sapelkin A., Saraikin V. V., Agafonov Yu. A., Zinenko V. I., Rogalev A., Smekhova A. Structure, electrical and magnetic properties, and the origin of the room temperature ferromagnetism in Mn-implanted Si. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. 2009, Vol. 109, No. 4, P. 602–608.

15. Hortamani M., Kratzer P., Scheffler M. Density-functional study of Mn monosilicide on the Si (111) surface: Film formation versus island nucleation. *Physical Review B*. 2007, Vol. 76, No. 23, P. 235426.

16. Kamilov T. S., Kabilov D. K., Samiev I. S., Khusnutdinova K. K., Muminov R. A., Klechkovskaya V. V. Formation of higher manganese silicide films on silicon. *Technical physics*. 2005, Vol. 50, No. 8, P. 1102–1104.

17. Geisler B., Kratzer P. Strain stabilization and thickness dependence of magnetism in epitaxial transition metal monosilicide thin films on Si (111). *Physical Review B*. 2013, Vol. 88, No. 11, P. 115433.

18. Kim K. H., Lee J. D., Lee J. J., Han S. W., Kang J. Formation and characterization of manganese silicide on Si(111) and Si(100) substrates. *Journal of the Korean Physical Society*. 2007, Vol. 51, No. 3, P. 1032.

19. Varnakov S. N., Gomoyunova M. V., Grebenyuk G. S., Zabluda V. N., Ovchinnikov S. G., Pronin I. I. Initial growth stages of manganese films on the Si (100) 2×1 surface. *Physics of the Solid State*. 2014, Vol. 56, No. 2, P. 380–384.

20. Walter S., Blobner F., Krause M., Müller S., Heinz K., Starke U. Interface structure and stabilization of metastable B2-FeSi/Si (111) studied with low-energy electron diffraction and density functional theory. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2003, Vol. 15, No. 30, P. 5207.

21. Kresse G., Hafner J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Physical Review B*. 1993, Vol. 47, No. 1, P. 558.

22. Kresse G., Hafner J. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium. *Physical Review B*. 1994, Vol. 49, No. 20, P. 14251.

23. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical review B*. 1996, Vol. 54, No. 16, P. 11169.

24. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*. 1964, Vol. 136, No. 3B, P. B864.

25. Kohn W., Sham L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*. 1965, Vol. 140, No. 4A, P. A1133.

26. Blöchl P. E. Projector augmented-wave method. *Physical review B*. 1994, Vol. 50, No. 24, P. 17953.

27. Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B*. 1999, Vol. 59, No. 3, P. 1758.

28. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*. 1996, Vol. 77, No. 18, P. 3865.

29. Monkhorst H. J., Pack J. D. Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical review B*. 1976, Vol. 13, No. 12, P. 5188.

30. Oganov A. R., Glass C. W. Crystal structure prediction using ab initio evolutionary techniques: Principles and applications. *The Journal of chemical physics*. 2006, Vol. 124, No. 24, P. 244704.

31. Oganov A. R., Lyakhov A. O., Valle M. How Evolutionary Crystal Structure Prediction Works and Why. *Accounts of chemical research*. 2011, Vol. 44, No. 3, P. 227–237.

32. Lyakhov A. O., Oganov A. R., Stokes H. T., Zhu Q. New developments in evolutionary structure prediction

algorithm USPEX. *Computer Physics Communications*. 2013, Vol. 184, No. 4, P. 1172–1182.

33. Faken D., Jónsson H. Systematic analysis of local atomic structure combined with 3D computer graphics. *Computational Materials Science*. 1994, Vol. 2, No. 2, P. 279–286.

34. Fuster G., Brener N. E., Callaway J., Fry J. L., Zhao Y. Z., Papaconstantopoulos D. A. Magnetism in bcc and fcc manganese. *Physical Review B*. 1988, Vol. 38, No. 1, P. 423.

© Лубкова Т. А., Бычек А. А., Попов З. И.,
Чепкасов И. В., Высотин М. А., 2017