



Fritz-Haber Institute  
der  
Max-Planck Gesellschaft



Freie Universität  
Berlin

# **Theory of Adsorption, Diffusion and Spinpolarization of Mn on Si(001) and Si(111) Substrates**

Submitted by  
Master-Physics  
Mahboubeh Hortamani

In the Faculty of Physik  
at the Freie Universität Berlin  
to obtain the degree  
DOCTOR RERUM NATURALIUM

Thesis accepted

**Committee:**

Head of committee: Prof. Dr. D. Stehlik  
Referee: Prof. Dr. M. Scheffler  
Referee: Prof. Dr. P. Fumagalli  
Referee: Prof. Dr. E. K. U. Gross

Exam date: 20 June 2006

Berlin 2006





Fritz-Haber Institute  
der  
Max-Planck Gesellschaft



Freie Universität  
Berlin

# Theorie der Adsorption, Diffusion und Spinpolarization von Mn auf Si(001) und Si(111) Substraten

vorgelegt von  
Master-Physikerin  
Mahboubeh Hortamani

Im Fachbereich Physik  
der Freien Universität Berlin  
zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor der Naturwissenschaften  
DOCTOR RERUM NATURALIUM

angenommene Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. D. Stehlik  
Berichter: Prof. Dr. M. Scheffler  
Berichter: Prof. Dr. P. Fumagalli  
Berichter: Prof. Dr. E. K. U. Gross

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 20. Juni 2006

Berlin 2006



# Contents

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>1</b>
1.1	Goal and Outline . . . . .	3
<b>2</b>	<b>Theoretical Background</b>	<b>5</b>
2.1	Many-Body Problem . . . . .	5
2.2	Approximation for the Hamiltonian . . . . .	6
2.3	Density-Functional Theory (DFT) . . . . .	8
2.3.1	Basic Principles . . . . .	8
2.4	Approximation to The Exchange Correlation Potential . . . . .	13
2.5	Approximation for Solving The Kohn-Sham Equations . . . . .	15
2.5.1	Basis Functions: APW, LAPW, APW + lo . . . . .	16
2.5.2	Representation of The Potential . . . . .	21
2.6	<b>k</b> -point Sampling . . . . .	22
2.7	The Slab Model and The Supercell Approach . . . . .	24
2.8	The WIEN2k Code . . . . .	25
<b>3</b>	<b>Bulk Properties</b>	<b>29</b>
3.1	Introduction . . . . .	29
3.2	Bulk Silicon . . . . .	31
3.2.1	Structural Properties and Thermodynamical Stability . . . . .	31
3.2.2	Electronic Properties . . . . .	32
3.3	Bulk Manganese . . . . .	35
3.3.1	Structural Properties . . . . .	35
3.3.2	Magnetic Properties . . . . .	38
3.4	Manganese-Silicide Compounds . . . . .	38
3.4.1	Bulk MnSi . . . . .	39
<b>4</b>	<b>Bare Si Surfaces</b>	<b>49</b>

4.1	Introduction . . . . .	49
4.2	Si(001) Plane . . . . .	50
4.2.1	(1×1) Non-Reconstructed . . . . .	52
4.2.2	(2×1) Dimer Model: Symmetric/Asymmetric Si Dimers . . . . .	53
4.2.3	Alternating Buckled Dimers: <i>p</i> (2×2)/ <i>c</i> (4×2) Supercells . . . . .	55
4.2.4	Dimer Vacancy . . . . .	59
4.3	Si(111) Surface . . . . .	61
<b>5</b>	<b>Initial Mn Adsorption and Diffusion Pathways</b>	<b>63</b>
5.1	Introduction . . . . .	63
5.2	Computational Details . . . . .	64
5.3	Stable and Non-Stable Adatom Positions on The Si(001) Surface . . . . .	65
5.4	Influence of The Si-Dimer Vacancy . . . . .	77
5.5	Potential Energy Surface for Mn on Si(001) . . . . .	78
5.5.1	PES and Diffusion Pathway on The Surface . . . . .	80
5.5.2	PES and Diffusion Barrier for Penetration to The Sub-Surface (site I <sub>1</sub> ) . . . . .	81
5.6	Effect of Adatom Interaction : Submonolayer, Overlayer, or Bilayer Structures . . . . .	84
<b>6</b>	<b>Thin Film Growth on Si(001)</b>	<b>89</b>
6.1	Introduction . . . . .	89
6.2	Coverage of 1ML on Si(001) . . . . .	90
6.2.1	Thermodynamics, and Structural Stability . . . . .	90
6.2.2	Electronic and Magnetic Structure . . . . .	93
6.3	Coverage of 2ML on Si(001) . . . . .	95
6.3.1	Thermodynamical and Structural Stability . . . . .	95
6.3.2	Magnetic Structure . . . . .	97
6.4	Coverage of 3ML on Si(001) . . . . .	99
6.4.1	Thermodynamical and Structural Stability . . . . .	99
6.4.2	Electronic and Magnetic Structure . . . . .	100
6.5	The Thermodynamic Stability . . . . .	102
<b>7</b>	<b>Epitaxial Growth of Mn on Si(111)</b>	<b>105</b>
7.1	Introduction . . . . .	105
7.2	Low Coverage Adsorption . . . . .	105

---

7.3	Morphology of Epitaxial Film on Si(111) . . . . .	111
7.4	Comparison of B2 Structure of MnSi Film on Si(001) and Si(111) . . .	112
7.5	MnSi Surfaces . . . . .	116
7.6	MnSi Films with B20 Structure . . . . .	118
7.7	Growth Mode of Mn-Monosilicide in B2 Structures on Si Substrates	120
7.7.1	Formation of MnSi Nano-Structures on Si Substrates . . . . .	122
<b>8</b>	<b>Conclusion and Outlook</b>	<b>127</b>
	<b>Zusammenfassung</b>	<b>131</b>
	<b>Appendix A</b>	<b>135</b>
A-1	Convergence Test for Bulk Si . . . . .	135
A-2	Convergence Test for The Si(001) Surface . . . . .	136
	<b>Appendix B</b>	<b>139</b>
	Bulk Mn <sub>3</sub> Si . . . . .	139
B-1	Structural and Magnetic Properties . . . . .	139
B-2	Electronic Properties . . . . .	141
	<b>Appendix C</b>	<b>145</b>
	Theory of Scanning Tunneling Microscopy (STM) . . . . .	145
	<b>Bibliography</b>	<b>149</b>
	<b>Acknowledgment</b>	<b>157</b>





# Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde das Ziel verfolgt, den Wachstumsmodus von Mn/Si Heterostrukturen zu verstehen. Dabei wurde besonders Wert auf die thermodynamische und strukturelle Stabilität und die magnetischen Eigenschaften eines solchen Systems gelegt. Da die Qualität der Metall-Halbleiter Schnittstelle für praktische Anwendungen entscheidend ist, muß man den Wachstumsmechanismus der Filme, sowie die magnetischen Eigenschaften, die Spinpolarisation der Oberfläche und Grenzfläche kennen.

Um die Eignung und den Charakter der Filme und ihrer Grenzfläche zu erforschen, führen wir All-Elektron-Berechnungen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie durch (Abschnitt 2.3) die ein geeignetes und leistungsfähiges Werkzeug für eine Studie des Eigenschaften dieser Materialien ist. Die Berechnungen basieren auf der Methode der generalisierten Gradientenapproximation (GGA-PBE) zum Austauschkorrelationsfunktional (Abschnitt 2.4) und der "full-potential augmented plane wave plus local-orbital (FP-APW+lo)" Methode (Abschnitt 2.5.1 & 2.5.2), wie sie im WIEN2k Paket (Abschnitt 2.8) implementiert ist.

Das dritte Kapitel stellt einen wichtigen Beitrag zum Verständnis der Festkörpereigenschaften (Bindungsenergie, Stabilität, Mangan-Silizium Wechselwirkung, magnetische Eigenschaften) einiger der  $Mn_xSi_y$  Verbindungen dar, die auf Silizium-Oberflächen aufgewachsen werden können. Wir führen systematische Studien der Stabilität der unterschiedlichen Polytypen von Manganmonosilizid durch. Unsere Rechnungen zeigen, daß die CsCl-Struktur eine Bindungsenergie hat, die um 0.25 eV pro Einheitszelle geringer ist als die der natürlichen Phase, der B20 Struktur, und stabiler ist als die WC, NiAs oder NaCl-Kristallstruktur.

Da Oberflächendiffusion und Wachstumsmorphologie direkt mit dem Substrat zusammenhängen, studierten wir Oberflächenrekonstruktionen und die thermodynamische Stabilität von diversen Si(001)- und (111)-Oberflächen (Kap. 5). Die Berechnungen auf Oberflächendiffusion erfolgten zum der  $(2 \times 2)$ -Oberflächen-Rekonstruktion, die Untersuchung des Filmwachstums basiert auf einer  $(1 \times 1)$ -Superzelle.

Die energetische Stabilität, die elektronischen und magnetischen Eigenschaften der

unterschiedlichen Konfigurationen eines Mangan-Adatoms auf der Silizium-Oberfläche bei niedriger Bedeckung (bis zu 1 ML) sind bedeutsam als frühestadium der Epitaxie. Wir fanden, daß die stabilste Bindungsposition ein Zwischengitterplatz in der zweiten Monolage ist, in dem das Mangan-Atom unter den Oberflächen-Dimeren der Si(001)-Oberfläche liegt. Auf der Si(111)-Oberfläche ist der stabilste Bindungsplatz ein Lochplatz in zweiter Monolage (Abschnitt 5.3 & 7.2).

In einer umfassenden Berechnung erstellten wir die Potential-Energieoberfläche (PES) für Diffusion eines Mangan-Adatoms auf Si(001) (Abschnitt 5.5). Es ergibt sich, daß die Potentialbarriere für das Mn-Atom auf einen Zwischengitterplatz zu gelangen bei 0.3 eV liegt. Aus der errechneten Potentialoberfläche für das Mangan-Atom auf der Oberfläche wurde die Diffusionsbarriere zu 0.55 eV bestimmt. Dieser Wert liegt höher als die Barriere für die Diffusionsbarriere unter die Oberfläche.

Viele Berechnungen wurden durchgeführt, um Morphologie und Stabilität von ultradünnen Filmen von Mn/Si bis zu 3 ML voraussagen zu (Kap. 6 & 7). Wir fanden, daß bei ultradünem Filmwachstum von Mangan auf dem Silizium-Substrat das Mangan-Silizium-Mehrlagensystem mit 1:1 Stöchiometrie (MnSi) stabiler ist als ein reiner Mangan-Film.

Da das natürliche MnSi (Struktur B20) mit Si(001) strukturell inkompatibel zu sein scheint, schlagen wir die Herstellung einer neuartigen Struktur durch Epitaxie vor, die nicht als Volumenkristallform existiert. Als Ausgangspunkt vergleichen wir verschiedene Kristallstrukturen von Manganmonosilizid wie CsCl, WC, NiAs, NaCl. Die CsCl (B2) ist die stabilste Struktur nach der natürlichen B20 Phase. Filme mit der B2 Struktur könnten natürlichen Monosiliziden wegen ihrer guten Gitterpassung ( $\sim +2\%$ ) mit Si(001) überlegen sein. Außerdem zeigt die B2-Struktur eine kleinere Verspannung als die B20-Struktur (mit Gitterfehlpassung von 3%) auf dem Substrat.

In Abschnitt 7.4 vergleichen wir die B2-Struktur von Manganmonosilizid auf Si(001) und Si(111). Die Bildung der Filme mit B2-Struktur auf beiden Substraten ist thermodynamisch stabil in Bezug auf die elementare Mangan- und Siliziumphase.

Der Film (B2) auf Si(111) ist stabiler als ein gleichartiger Film auf Si(001), und interessanterweise erhöht sich die Stabilität monoton mit der Schichtdicke.

Obgleich der Film mit unserer vorgeschlagenen B2-Modellstruktur ähnliche Struktur- und Gitterparameter wie das Siliziumsubstrat hat, ist er metastabil gegen Inselbildung aus Verbindungen mit hohem Siliziumgehalt.

Die Filme mit CsCl-Struktur zeigen eine magnetische Schichtstruktur mit starker ferromagnetischer Kopplung zwischen den Mangan-Atomen jeder Schicht und auch beträchtliche magnetische Momente von  $\sim 2 \mu_B$  in der Grenzflächen- und Deck-

Schicht. Die B2-Filme auf Si(111) zeigen etwas größere magnetische Momente, folglich ist dieses Substrat eher geeignet um magnetische Filme herzustellen. Die ferromagnetische Kopplung dominiert in dieser Filmstruktur bei beiden Oberflächen. Die errechnete Spinpolarisation dieser Struktur an (001)- und (111)-Oberflächen sind ungefähr 30%, also ausreichend für Strominjektion vom Metall zum Halbleiter. Jedoch finden wir, daß auf Si(111) das stabilste Manganmonosilizid eine Atomstruktur hat, die ähnlich der B20 Struktur ist und eine  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$  Rekonstruktion der Oberfläche zeigt, in Übereinstimmung mit dem Experiment. Folglich denken wir, daß MnSi-Filme mit einer B20 Struktur am interessantesten (unter den hier studierten Monosiliziden) für mögliche spintronische Anwendungen sind. Si(111) ist das am besten geeignete Substrat für die Herstellung der Filme.

★ ★ ★ ★

# Acknowledgment

At the end of my thesis I would like to thank those people who made this thesis possible.

First of all I wish to express my sincere gratitude to Prof. Dr. Matthias Scheffler who gave me the chance to work in his group at the Fritz-Haber Institute. I think it was the best thing which could happen to me. I would like to thank him for his continuous support, for his attempt to provide a nice environment which always felt like home to me, for giving self-confidence, for giving me the chance to participate in conferences and workshops as well as contact other people working in the same field.

I am also deeply indebted to Prof. Dr. Peter Kratzer for his courtesy and tolerance for teaching me the way of thinking, for giving me a deep understanding of science and specifically physics, to answer all my questions and help me whenever I was in need, and to guide this thesis in the correct way. It has been my great pleasure to work with him.

I would like also to express my appreciation to Prof. Dr. Paul Fumagalli for his advice and very useful discussions.

I am grateful to members of the institute and the Freie university for their comradeship and supporting; especially Dr. Mira Todorova, Dr. Jens Oliver Müller, Dr. Karsten Reuter, Thomas Hammerschmidt, Jutta Rogal, Dr. Hua Wu, Dr. Andreia Luisa da Rosa, Dr. Hakim Meskine, Dr. Angelos Michaelides, Dr. Jens Paggel, Dr. Holger Lippitz, and Dr. Kai Schwinge.

My special thanks go to my dear friends Dr. Daryoush Shayesteh Afshar, Dr. Norbert Pfänder, Hedyeh and Payam Kaghazchi.

Finally, I would like to thank my family for their support. I am greatly indebted to my brother, Dr. Amir Hortamani who was the first to encourage me. Above all, I would like to express my full gratitude to my parents Maliheh and Mehdi and my sisters, Maryam and Mozhgan.

I dedicate this thesis to my family.

★ ★ ★ ★





# PUBLICATIONS

- M.Hortamani, I. Mertig, P. Kratzer, and M. Scheffler, *Exchange interactions, Curie and Néel temperature of bulk and layered Mn-mono-silicide: An ab initio calculation*, In print
- M.Hortamani, P. Kratzer, and M. Scheffler, *Formation and stability of Mn-mono-silicide islands on Si(001) and Si(111) surfaces*, In print (8 pages)
- M. R. Krause, A. J. Stollenwerk, J. Reed, V. P. LaBella, M.Hortamani, P. Kratzer, and M. Scheffler, *Observation of subsurface Mn on the Si(001)-(2×1) reconstructed surface*, Submitted to Phys. Rev. B
- M.Hortamani, H. Wu, P. Kratzer, and M. Scheffler, *First-principles calculations for initial adsorption and thin film growth of manganese on Si(001)*, Accepted to Phys. Rev. B (11 pages)
- P. Kratzer, S.J. Hashemifar, H. Wu, M. Hortamani, and M. Scheffler, *Transition-metal silicides as novel materials for magnet-semiconductor heterostructures*, Submitted to J. Appl. Phys.
- H. Wu, M. Hortamani, P. Kratzer, and M. Scheffler, *First-principles study of ferromagnetism in epitaxial Si-Mn thin films on Si(001)*, Phys. Rev. Lett. 92, 237202 (2004)
- M.Hortamani, *Ab initio Calculation Hyperfine Interaction in Fe and YFe<sub>2</sub>*, Technical university, Esfahan, Iran, January 2002
- M. Hortamani and H. Akbarzadeh, *Hyperfine Interaction in YFe<sub>2</sub>*, Conf. Proc. The Physical Society of Iran, 2001
- M. Hortamani and H. Akbarzadeh, *Structural, Electronic Properties and Hyperfine Interaction in Iron*, Conf. Proc. The Physical Society of Iran, 2001