

1. Тема работы: “Роль фононной энтропии в устойчивости структуры  $7\times 7$  поверхности Si(111)”.

2. Состав коллектива:

Жачук Руслан Анатольевич, ИФП СО РАН, с. н. с., д.ф.-м.н,

3. Информация о гранте:

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 19-72-30023).

4. Научное содержание работы.

4.1. Аннотация к работе.

С помощью расчетов из первых принципов, основанных на теории функционала плотности, исследована относительная термодинамическая устойчивость структур  $3\times 3$ ,  $5\times 5$ ,  $7\times 7$ ,  $9\times 9$ , относящихся к семейству DAS-структур (dimer-adatom-stacking fault) на поверхности Si(111). С учетом фононного вклада в свободную энергию поверхности было найдено, что структура  $5\times 5$  более стабильна, чем  $7\times 7$  при низких температурах. Фазовый переход  $7\times 7 \rightarrow 5\times 5$  должен происходить при температуре, близкой к комнатной, однако такая трансформация структуры поверхности при охлаждении образца затруднена из-за ограниченной подвижности атомов Si при низких температурах. Результаты показывают решающую роль фононной энтропии в формировании структуры  $7\times 7$  при повышенных температурах и метастабильный характер этой структуры при температурах ниже комнатной.

4.2. Современное состояние проблемы.

Более 90% всех полупроводниковых приборов состоят из Si. Известно, что чистые поверхности Si реконструированы, то есть их атомная структура значительно отличается от структуры в объеме кристалла Si. Это происходит и-за того, что оборванные связи атомов на поверхности замыкаются определенным образом, чтобы уменьшить энергию системы. Реконструкция поверхности оказывает непосредственное влияние на все атомные процессы на поверхности Si и поэтому является важной темой исследований.

Структура  $7\times 7$  реконструированной поверхности Si(111) является одной из самых сложных из известных структур на поверхностях Si и Ge. Как следует из экспериментальных данных, эта структура наиболее часто формируется на поверхности Si(111), что свидетельствует об ее исключительной стабильности, вызванной низкой энергией формирования. Атомная структура  $7\times 7$  определена достаточно давно и описывается DAS-моделью (dimer-adatom-stacking fault) [1]. DAS-модель является общепризнанной [2] и служит основой для исследований, относящихся к поверхностям Si(111) и Ge(111) [3, 4]. Эта модель описывает целое семейство поверхностных структур, образующихся на поверхностях Si(111) и Ge(111) и имеющих периодичность

$(2n+1) \times (2n+1)$ , где  $n$  – положительное целое:  $3 \times 3$ ,  $5 \times 5$ ,  $7 \times 7$ ,  $9 \times 9$  и т.д. (рис. 1). Однако в литературе отсутствуют надежные данные об относительных энергиях формирования поверхности Si(111) с различными структурами. Такие расчеты требуют учета вклада энтропии в свободную энергию формирования поверхности, так как известно, что энергии формирования структур из DAS-семейства при  $T = 0$  К отличаются незначительно [5].

#### 4.3.-4.4 Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы; Полученные результаты.

В данной работе мы провели расчеты относительной свободной энергии формирования ряда DAS-структур на поверхности Si(111) ( $3 \times 3$ ,  $5 \times 5$ ,  $7 \times 7$ ,  $9 \times 9$  и бесконечно большой) с учетом вкладов фононной и электронной энтропии. Расчеты были выполнены на основе теории функционала плотности с применением программных пакетов SIESTA (<https://departments.icmab.es/leem/siesta>) и VASP (<https://www.vasp.at/>) и нескольких обменно-корреляционных функционалов. Учет вклада фононной энтропии в свободную энергию поверхности проводился в рамках гармонического приближения для колебаний атомов решетки.

В результате расчетов было найдено, что без учета вклада фононной энтропии (что справедливо при температурах намного ниже комнатной) структура  $5 \times 5$  обладает примерно на  $0.3 \text{ мэВ}/\text{Å}^2$  меньшей свободной энергией, чем  $7 \times 7$ . Это противоречит экспериментальным данным, согласно которым структура  $7 \times 7$  экспериментально наблюдается в широком диапазоне температур, от 0 К до 1100 К.

С учетом вклада фононной энтропии было найдено, что структура  $7 \times 7$  обладает меньшей свободной энергией, чем  $5 \times 5$  при температурах выше комнатной. Установлено, что наблюдение структуры  $7 \times 7$  на поверхности Si(111) при температурах ниже комнатной объясняется низкой подвижностью атомов Si, в результате чего фазовый переход  $7 \times 7 \rightarrow 5 \times 5$  оказывается заблокирован, а структура  $7 \times 7$  метастабильной при этих температурах.

Таким образом, результаты наших исследований показывают решающую роль фононной энтропии в формировании структуры  $7 \times 7$  при повышенных температурах и свидетельствуют о метастабильном характере этой структуры при температурах ниже комнатной.

#### 4.5 Иллюстрации, визуализация результатов.

Рис. 1. DAS-модели структур  $3 \times 3$ ,  $5 \times 5$ ,  $7 \times 7$  и  $9 \times 9$  поверхности Si(111) (вид сверху).

Литература:

1. K. Takayanagi, Y. Tanishiro, S. Takahashi, M. Takahashi. Structure analysis of Si(111)-7×7 reconstructed surface by transmission electron diffraction // Surf. Sci. 164, 367 (1985). DOI: [10.1016/0039-6028\(85\)90753-8](https://doi.org/10.1016/0039-6028(85)90753-8)
2. R. A. Zhachuk, J. Coutinho. Comment on “Experimental evidence for a new two-dimensional honeycomb phase of silicon: a missing link in the chemistry and physics of silicon surfaces?” // J. Phys. Chem. C 126, 866 (2022). DOI: [10.1021/acs.jpcc.1c04561](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c04561)
3. R. Zhachuk, S. Teys, J. Coutinho. Strain-induced structure transformations on Si(111) and Ge(111) surfaces: a combined density-functional and scanning tunneling microscopy study // J. Chem. Phys. 138, 224702 (2013). DOI: [10.1063/1.4808356](https://doi.org/10.1063/1.4808356)
4. R. Zhachuk, B. Olshanetsky, J. Coutinho, S. Pereira. Electronic effects in the formation of apparently noisy scanning tunneling microscopy images of Sr on Si(111)-7×7 // Phys. Rev. B 81, 165424 (2010). DOI: [10.1103/PhysRevB.81.165424](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.165424)
5. S. D. Solares, S. Dasgupta, P. A. Schultz, Y.-H. Kim, C. B. Musgrave, W. A. Goddard. Density functional theory study of the geometry, energetics, and reconstruction process of Si(111) surfaces // Langmuir 21, 12404 (2005). DOI: [10.1021/la052029s](https://doi.org/10.1021/la052029s)

#### 5. Эффект от использования кластера в достижении целей работы.

Все результаты этой работы основаны на расчетах, выполненных с использованием кластера НГУ.

#### 6. Перечень публикаций, содержащих результаты работы.

1) R. A. Zhachuk and J. Coutinho, “Crucial role of vibrational entropy in the Si(111)-7×7 surface structure stability”, Physical Review B (Impact Factor: 3.7), 105, 245306 (2022). DOI: [10.1103/PhysRevB.105.245306](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.105.245306)

#### 7. Впечатления от работы вычислительной системы и деятельности ИВЦ НГУ, а также предложения по их совершенствованию.

Оборудование, установленное на кластере НГУ, достаточно для решения большинства возникающих задач.