

1. Тема работы: “Влияние структуры и деформации поверхности Ge(111) на диффузию атомов Ge”.

2. Состав коллектива:

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

Латышев Александр Васильевич, ИФП СО РАН, д.ф.-м.н, академик РАН, директор.

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 на основе теории функционала плотности исследован атомный механизм влияния деформаций сжатия, образующихся на поверхности эпитаксиальных слоев Ge(111) со структурами 5×5 и 7×7 , выращенных на подложке Si(111), на диффузию адатомов Ge. Установлены стабильные места адсорбции адатомов, их энергии, пути диффузии и соответствующие активационные барьеры. Было найдено, что энергетический барьер, ограничивающий миграцию адатомов Ge на большие расстояния, расположен вблизи угловых вакансий структуры 7×7 и вызван образованием ковалентной связи между адатомом Ge и атомом димера в составе структур 5×5 или 7×7 . Показано, что скорости диффузии Ge на реконструированных поверхностях Ge(111)- 5×5 и 7×7 должны быть близкими. Сопоставимые скорости диффузии на этих реконструированных поверхностях объясняются идентичным локальным расположением атомов в структурах 5×5 и 7×7 . Кроме того, было найдено, что диффузионный барьер на упруго-сжатой поверхности Ge(111) значительно выше, чем на недеформированной поверхности. Увеличение диффузионного барьера на деформированной поверхности Ge(111) объясняется усилением связей в димерах при сжатии поверхности, что приводит к ослаблению связи между адатомом Ge и димером.

4.2. Современное состояние проблемы.

Диффузия адатомов по поверхности кристаллов оказывает непосредственное влияние на рост тонких пленок, их морфологию и формирование наноструктур и поэтому является важной темой исследований. Одним из факторов, которые могут влиять на диффузию адатомов, являются атомная структура и упругие деформации решетки поверхности.

Хотя более 90% всех полупроводниковых приборов состоят из Si, в настоящее время существует тенденция к использованию Ge. Технология на основе Ge совместима с уже имеющейся технологией для Si. Однако использование Ge имеет ряд преимуществ. Во-первых, подвижность зарядов в Ge выше, чем в Si. Во-вторых, наноструктуры на основе

квантовых точек из Ge перспективны для использования в оптоэлектронике [1]. Система Ge на Si является напряженной и рост в такой системе сопровождается изменением структуры поверхности. Следовательно, важно изучить влияние упругих деформаций и структуры поверхности на диффузию адатомов.

Структуры 5×5 и 7×7 формируются не только на поверхностях Si(111), но и на поверхностях упруго-сжатых слоев Ge, выращенных на Si(111). Атомная структура 5×5 и 7×7 определена достаточно давно и описывается DAS-моделью (dimer-adatom-stacking fault) [2]. DAS-модель является общепризнанной [3] и служит основой для исследований, относящихся к поверхностям Si(111) и Ge(111) [4, 5].

Отправной точкой данного исследования послужили экспериментальные результаты сканирующей туннельной микроскопии [6, 7]. Из них следовало, что: (1) скорость диффузии адатомов Ge по поверхности Ge(111) со структурами 5×5 и 7×7 практически одинакова; (2) диффузионный барьер на упруго-сжатой поверхности со структурой 7×7 выше, чем на полностью релаксированной. Эти экспериментальные данные противоречат устоявшемуся пониманию процессов диффузии, однако объяснения им дано не было.

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

Расчеты были выполнены на основе теории функционала плотности с применением программного пакета SIESTA (<https://departments.icmab.es/leem/siesta>). Для теоретического исследования динамики адсорбированных атомов Ge на поверхности Ge(111) со структурами 7×7 и 5×5 была рассчитана поверхность потенциальной энергии для этой системы (рис. 1). Она показывает, какую энергию будет иметь система при адсорбции атома Ge в каждой точке поверхностной структуры. Светлые области на рисунке соответствуют низкой энергии, а темные более высокой. На рисунке выделены основные элементы структуры 7×7 : адатомы, рест-атомы и димеры. Можно видеть, что минимумы энергии расположены внутри ячеек. Было найдено, что все эти минимумы связаны с образованием ад-димеров из адатома в составе структуры 7×7 и дополнительным адсорбированным атомом Ge.

Энергетические барьеры внутри ячейки структуры 7×7 заметно меньше, чем на границе ячейки (0.2-0.3 эВ внутри, 0.4-0.5 эВ на границе). Это происходит потому, что внутри ячейки 7×7 имеется много атомов с оборванными связями, расположенных на адатомах и рест-атомах. Поэтому при движении адсорбированный атом одновременно создает новые связи и рвет старые, что приводит к низкому энергетическому барьеру. Однако в области димеров, по периметру ячейки структуры 7×7 все связи замкнуты и поэтому это приводит к высокому энергетическому барьеру. Таким образом,

адсорбированный атом оказывается заперт в пределах ячейки и достаточно долго может двигаться внутри нее, прежде чем совершает прыжок в соседнюю ячейку.

Путь с минимальной высотой энергетического барьера (MEP - minimum energy path) между соседними ячейками лежит между димером и угловой вакансией и показан черной линией на рис. 1(а). Этот путь определяется ковалентной связью, формируемой между диффундирующим атомом и атомом димера. Расчет показывает, что диффузионный барьер вдоль MEP для прыжка атома в соседнюю ячейку структуры 7×7 увеличивается при сжатии поверхности, что соответствует экспериментальным данным (рис. 2). На рис. 3 показаны вертикальные срезы плотности электронов вблизи димера на недеформированной (а) и на упруго-сжатой (б) поверхностях Ge(111). Во-первых, видно, что между адатомом Ge и димером поверхности Ge(111)- 7×7 имеется ненулевая электронная плотность, что свидетельствует об образовании ковалентной связи (несмотря на то, что формально все связи в димере уже замкнуты). Также можно видеть, что связь между адатомом Ge и атомом димера при сжатии поверхности ослабевает. Это видно как из уменьшения электронной плотности между этими атомами, так и из увеличения расстояния между ними. В то же время видно, что при сжатии усиливается связь между атомами самого димера.

Нужно заметить, что связь между атомами димера на поверхности всегда является растянутой по отношению к длине связи в объеме кристалла. Таким образом, при сжатии поверхности длина связи в димере возвращается к своему равновесному значению, характерному для объема. Усиление связи между атомами димера при сжатии влечет перераспределение электронной плотности от связи с адатомом Ge к связи между атомами димера, а это в свою очередь, влечет ослабление связи между димером и адатомом.

Рассчитанное расположение MEP на поверхности Ge(111) со структурой 5×5 аналогично расположению MEP на поверхности Ge(111)- 7×7 (рис. 1), при этом значения высоты энергетического барьера вдоль этого пути для структур 5×5 и 7×7 также близки. Очевидно, что близкие значения энергетических барьеров (и, соответственно, скоростей диффузии) на поверхностях Ge(111) со структурами 5×5 и 7×7 вызваны локальным характером взаимодействий адатомом Ge с поверхностью Ge(111) с одной стороны и одинаковым локальным расположением атомов в структурах 5×5 и 7×7 с другой.

4.5 Иллюстрации, визуализация результатов.

Рис. 1. Рельеф поверхности потенциальной энергии $E(x, y)$ для атома Ge на поверхности Ge(111)-7×7. Контурные линии расположены с шагом 0.2 эВ по энергии. Светлые (темные) области соответствуют низкой (высокой) энергии. Элементы структуры 7×7 выделены штриховыми линиями: большие кружки - адатомы, средние - рест-атомы, гантельки - димеры. Пронумерованные точки (u или f) указывают на места локальных минимумов в бездефектной (unfaulted) и дефектной (faulted) половинках ячейки 7×7. Светлые линии (L1–L4) указывают положения рассчитанных путей миграции адатома между половинками ячейки 7×7. Сплошная темная линия между минимумами 2u и 2f на рис. а - путь с минимальной высотой энергетического барьера (minimum energy path, MEP) для миграции адатома на большие расстояния. (а) Недеформированная поверхность. (б) Упруго-сжатая на 4% поверхность.

Рис. 2. Профили поверхностей потенциальной энергии вдоль линий L1 – L4 на недеформированной (а) и на упруго-сжатой (б) поверхностях Ge(111)-7×7, представленных на рис. 1(а) и 1(б) соответственно. Для каждой из поверхностей за начало шкалы энергии принята энергия наиболее глубокого минимума (2f для недеформированной и 6f для упруго-сжатой поверхностей).

Рис. 3. Вертикальное сечение плотности валентных электронов для адатома Ge, адсорбированного в центре линии L1 на рис. 1 а, б (сечение вдоль ряда димеров структуры 7×7). (а) Недеформированная поверхность. (б) Упруго-сжатая на 4% поверхность. Стрелкой показана ковалентная связь, образующаяся между адатомом Ge и атомом димера. Длина связей указана в ангстремах.

Литература:

1. O.P. Pchelyakov, A.V. Dvurechensky, A.V. Latyshev, A.L. Aseev. Ge/Si heterostructures with coherent Ge quantum dots in silicon for applications in nanoelectronics Semicond. Sci.Technol. 26, 014027 (2010). DOI: 10.1088/0268-1242/26/1/014027
2. 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)
3. 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

4. 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)
5. 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)
6. V. Cherepanov, B. Voigtländer. Influence of material, surface reconstruction, and strain on diffusion at the Ge(111) surface // Phys. Rev. B 69, 125331 (2004). DOI: [10.1103/PhysRevB.69.125331](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.125331)
7. V. Cherepanov, B. Voigtländer. Influence of strain on diffusion at Ge(111) surfaces // Appl. Phys. Lett. 81, 4745 (2002). DOI: [10.1063/1.1530730](https://doi.org/10.1063/1.1530730)

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, A.V. Latyshev and J. Coutinho, “Impact of strain and surface reconstruction on long-range diffusion of Ge atoms on Ge(111) surface”, Physical Review B (Impact Factor: 3.7), 107, 245305 (2023). DOI: [10.1103/PhysRevB.107.245305](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.107.245305)
- 2) Р.А. Жачук, “Атомный механизм влияния упругих деформаций эпитаксиальных слоев Ge на поверхности Si(111) на диффузию адатомов Ge”, Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики (Impact Factor: 0.8), 166, 232 (2024). DOI: [10.31857/S004445102408008X](https://doi.org/10.31857/S004445102408008X)

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.