

АТОМНЫЕ МОДЕЛИ ПОВЕРХНОСТЕЙ Si(110)- 5×8 И Ge(110)- $c(10 \times 8)$

Р. А. Жачук*

Институт физики полупроводников
630090, Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 13 января 2020 г.,
после переработки 13 февраля 2020 г.
Принята к публикации 13 февраля 2020 г.

Рассмотрены атомные модели поверхностей Si(110)- 5×8 и Ge(110)- $c(10 \times 8)$, построенные на основе универсального структурного блока семейства поверхностей Si(110) и Ge(110), предложенного ранее в работе [33]. С помощью расчетов *ab initio* показано, что данные модели демонстрируют значительно более низкую энергию, чем все модели структур 5×8 и $c(10 \times 8)$, предложенные ранее, и в деталях согласуются с экспериментальными изображениями сканирующей туннельной микроскопии этих поверхностей. Показано, что зигзагообразные атомные цепочки в структурах 5×8 и $c(10 \times 8)$ должны динамически изгибаться при комнатной и более высоких температурах, что может объяснить природу обратимых структурных переходов $16 \times 2 \leftrightarrow 5 \times 8$ и $16 \times 2 \leftrightarrow c(10 \times 8)$ на поверхностях Si(110) и Ge(110).

DOI: 10.31857/S0044451020080131

1. ВВЕДЕНИЕ

Атомная структура чистых сингулярных поверхностей кремния и германия представляет значительный научный и практический интерес, так как она непосредственно влияет на рост нано- и гетероструктур на этих поверхностях и на их электронные и оптические свойства. Структура чистых поверхностей (100) и (111) кремния и германия хорошо изучена, и существует множество экспериментальных фактов, подтверждающих атомные модели этих поверхностей. Так, поверхности Si(100) и Ge(100) состоят из асимметричных димеров, динамически изгибающихся (buckle) при комнатной температуре, что приводит к формированию структуры 2×1 [1]. При более низких температурах или вблизи дефектов поверхности димеры стабилизируются в одном из двух устойчивых состояний, что приводит к формированию структур $c(4 \times 2)$ и $p(2 \times 2)$ [1–3]. Чистая поверхность Ge(111) имеет структуру $c(2 \times 8)$, состоящую из упорядоченно расположенных адатомов на неперестроенной поверхности (111) [4]. Поверхность Si(111) имеет значительно более сложную структуру

7×7 , состоящую из димеров, адатомов и дефектов упаковки [5].

Структура поверхностей Si(110) и Ge(110) остается предметом дискуссий из-за ее большой сложности. Было предложено множество атомных моделей для объяснения экспериментальных данных. Равновесной структурой поверхностей Si(110) и Ge(110) при комнатной температуре считается 16×2 . Обозначение « 16×2 », однако, является условным и не соответствует системе обозначений Вуда [6], так как корректно эта структура может быть записана только в матричной форме [7]. В соответствии с данными сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) поверхность (110)- 16×2 является двухуровневой и состоит из периодически расположенных террас (110) шириной около $25 \text{ \AA}$, разделенных моноатомной ступенью [8, 9]. СТМ-изображения высокого разрешения террас (110) содержат яркие пятна пентагональной или тетрагональной формы (далее пентагоны) в зависимости от полярности приложенного напряжения между образцом и иглой СТМ [10, 11].

При повышенных температурах на поверхностях Si(110) и Ge(110) формируются соответствующие структуры 5×8 и $c(10 \times 8)$ [9, 12]. Переходы $16 \times 2 \leftrightarrow c(10 \times 8)$ и $16 \times 2 \leftrightarrow 5 \times 8$ типа «порядок–порядок» являются обратимыми при изменении температуры. При резком охлаждении образцов Si(110) и Ge(110) до комнатной температуры

* E-mail: zhachuk@gmail.com

можно заморозить структуры 5×8 и $c(10 \times 8)$, которые, таким образом, являются метастабильными при этой температуре. Структуры 5×8 и $c(10 \times 8)$ также состоят из пентамеров на поверхности, однако, в отличие от структуры 16×2 , они не содержат ступени и связанную с ними реконструкцию краев ступеней [13]. Поэтому поверхности Si(110)- 5×8 и Ge(110)- $c(10 \times 8)$ должны быть структурно проще, чем (110)- 16×2 , но также и структурно ей подобны. Следовательно, построение атомных моделей структур 5×8 и $c(10 \times 8)$ является важным шагом к пониманию более сложной структуры 16×2 поверхностей Si(110) и Ge(110).

2. ДЕТАЛИ РАСЧЕТОВ

Расчеты на основе теории функционала плотности (ТФП) были выполнены с помощью программного пакета SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) [14] в приближении локальной электронной плотности (local density approximation, LDA) для обменно-корреляционного взаимодействия между электронами [15] и с использованием псевдопотенциалов [16]. Состояния валентных электронов были представлены в виде линейной комбинации атомных орбиталей [14]. Для ускорения расчетов использовался различный набор базисных функций для атомов Si (Ge) верхних и нижних слоев, что лишь незначительно снижает точность расчетов [17]. Так, для атомов Si (Ge) трех верхних слоев использовались по два набора s - и p -орбиталей плюс один набор d -орбиталей (13 функций на атом), а для атомов Si (Ge) трех нижних слоев использовался один набор s -орбиталей и один набор p -орбиталей (4 функции на атом). Для атомов H использовался один набор s -орбиталей (1 функция на атом).

Для расчетов использовались 6 атомных слоев Si или Ge. На верхней поверхности задавались структуры 5×8 и $c(10 \times 8)$ в соответствии с различными атомными моделями, описанными в тексте, а нижняя поверхность с оборванными связями была пассивирована атомами H. Вакуумный промежуток составлял 18 Å. Координаты атомов верхних пяти слоев Si (Ge) оптимизировались до тех пор, пока действующие на них силы не становились меньше 0.01 эВ/Å (пороговое значение), после чего считалось, что поверхность достигла равновесия. Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось с использованием решетки из $2 \times 2 \times 1$ $\mathbf{k}$ -точек, заданных по схеме Монкхорста–Пака [18] со сдвигом

(0.5 0.5 0) обратных векторов (центр зоны Бриллюэна был исключен из расчетов). Поскольку сходимость расчетных значений в зависимости от плотности $\mathbf{k}$ -точек часто быстрее при использовании сдвига [19], этот прием был использован в работе. Тестовые расчеты показали, что значения энергии поверхности, полученные с использованием набора $2 \times 2 \times 1$ $\mathbf{k}$ -точек отличаются от значения, полученного при полной сходимости по $\mathbf{k}$ менее, чем на 10^{-3} мэВ/Å².

Относительные энергии поверхностей на единицу площади ($\Delta\gamma$) рассчитывались с помощью выражения $\Delta\gamma = (\Delta E_{tot} - \mu\Delta N)/A$, где ΔE_{tot} — разность полных энергий расчетных ячеек, полученная из расчетов, ΔN — разность числа атомов Si (Ge) в расчетных ячейках, μ — энергия на один атом Si (Ge) в объеме кристалла (химический потенциал), A — площадь поверхности ячейки. Нужно заметить, что площади ячеек структур 5×8 и $c(10 \times 8)$, число атомов H на нижней поверхности и число атомов Si (Ge) в трех нижних слоях одинаковы для всех рассматриваемых моделей.

При вычислении μ были использованы расчетные ячейки в объеме кристалла с латеральными размерами, соответствующими структурам 5×8 и $c(10 \times 8)$. Толщина таких ячеек составляла два монослоя, при этом использовался набор из $2 \times 2 \times 16$ $\mathbf{k}$ -точек. Использование одинаковых по латеральным размерам расчетных ячеек и наборов $\mathbf{k}$ -точек для расчета как химического потенциала, так и полной энергии изучаемых систем позволяет добиться частичной взаимной компенсации погрешностей в случае, когда плотности $\mathbf{k}$ -точек недостаточно для полной сходимости расчетных значений. Нужно заметить, что использование несогласованных по расчетным параметрам значений μ приводит к расхождению рассчитанной энергии поверхности при увеличении количества атомных слоев [20].

СТМ-изображения в режиме постоянного тока были рассчитаны в приближении Терсофа–Хамана [21] с использованием собственных значений и собственных функций уравнения Кона–Шэма [22] для релаксированной атомной структуры. Для релаксации атомных структур и расчета относительных энергий поверхностей был использован стандартный набор базисных функций, оптимизированный для объема кристалла. При расчете СТМ-изображений был использован базисный набор функций, оптимизированный для поверхности [23]. Для обработки СТМ-изображений использовался программный пакет WSxM (Windows Scanning X (Force, Tunneling, Near Optical, ...) Microscope) [24]. На указанных в тексте значениях напря-

жения для расчетных СТМ-изображений положительная полярность соответствует туннелированию электронов из острия в пустые состояния образца, а величина напряжения соответствует приложенному смещению относительно уровня Ферми, расположенному в середине запрещенной зоны.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

3.1. Модели поверхностей Si(110)- 5×8 и Ge(110)- $c(10 \times 8)$

Взаимное расположение пентамеров, наблюдаемых на поверхностях (110) кремния и германия со структурами 16×2 , 5×8 и $c(10 \times 8)$ хорошо установлено. Таким образом, основную сложность в понимании структуры поверхностей Si(110) и Ge(110) представляет атомная структура самих пентамеров. В литературе описаны четыре атомные модели пентамеров. В этой работе не рассматривается модель, предложенная Гэй и др. [25], так как ранее было показано, что она не совместима с экспериментальными СТМ-изображениями поверхности Ge(110)- $c(10 \times 8)$ [26].

Модель, предложенная Ичикавой [26], состоит из пяти адатомов на неперестроенной поверхности (110), образующих приблизительно форму пентагона (далее адатомная модель) (рис. 1а). Эта же модель пентамера рассматривается в ряде других, более современных работ [27, 28]. Модель основана на двух предположениях: 1) все атомы, образующие структуру пентамера, видны на СТМ-изображениях; 2) все эти атомы являются адатомами, т. е. каждый из них замыкает три оборванные связи неперестроенной поверхности, оставляя одну на адатоме. Хотя модель, основанная на адатомах, является привлекательной из-за ее простоты, тем не менее нет никакого обоснования двум предположениям, лежащим в ее основе. Нужно заметить, что адатомы, образующие пентамер в этой модели, достаточно редко расположены на неперестроенной поверхности (110) (рис. 1а). В модели отсутствует какой-либо связывающий центр адатомов и прямые связи между ними и поэтому не ясно, что удерживает их вместе. Также из адатомной модели не ясно, почему именно конфигурация адатомов в виде пентагона на поверхности должна быть более предпочтительна, чем любая другая. Следовательно, отдельные адатомы в этой модели могут быть легко удалены, при этом положение остальных адатомов пентамера и энергия системы будут слабо меняться. Поэтому такого рода дефекты в виде неполных пентамеров

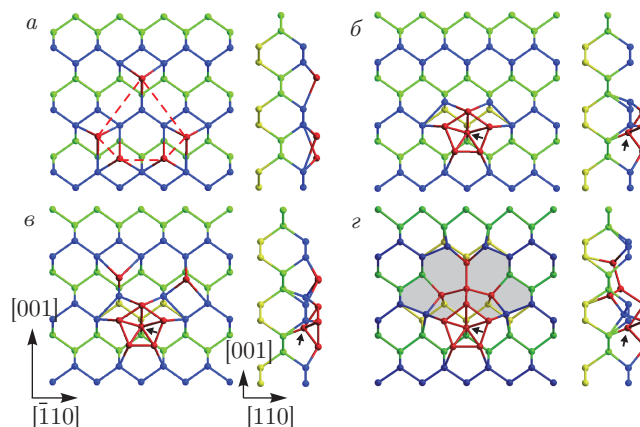


Рис. 1. (В цвете онлайн) Атомные модели пентамеров на поверхностях Si(110) и Ge(110) (слева: вид сверху, в направлении $[110]$; справа: вид сбоку, в направлении $[\bar{1}10]$). Зигзагообразные цепочки атомов в направлении $[\bar{1}10]$ — это атомы первого, второго и третьего слоев, выделенные соответственно синим, зеленым и желтым. Добавленные атомы и атомы, значительно сдвинутые из своих положений в идеальной решетке кристалла, выделены красным. Межузельные атомы показаны стрелками: а — адатомная модель [26]. Штриховые линии соединяют адатомы, образуя приблизительно форму пентагона; б — TI-модель (tetramer interstitial) [10]; в — ATI-модель (adatom tetramer interstitial) [31]; г — UBB-модель (universal building block) [33]

должны наблюдаться экспериментально, однако это не находит подтверждения.

Имеется еще одно серьезное возражение против адатомной модели. В работе [26] атомная структура поверхности оптимизировалась при очень высоком пороговом значении действующей на атомы силы ($0.13 \text{ эВ/\text{Å}}$). Это пороговое значение явно слишком велико для достижения равновесного состояния атомов поверхности. В наших расчетах было найдено, что адатомы в пентамере сильно сдвигаются из своих начальных положений. Таким образом, адатомная модель является нестабильной и не воспроизводящей изображения пентагонов, наблюдаемые в СТМ.

Модель TI (tetramer interstitial) пентамера была предложена Аном и др. [10]. Она состоит из пентамера и межузельного атома (рис. 1б). Идея была заимствована из работы [29], в которой успешно объяснена структура поверхности Si(113). Позднее схожий элемент реконструкции был использован для объяснения структуры поверхности Si(331) [23, 30]. Нужно заметить, что перенос пентамера с межузельным атомом на другие поверхности Si и Ge является сложным, так как поверхности разных

ориентаций имеют разную конфигурацию связей. В ТИ-модели межузельный атом скрыт под поверхностью пентамера и не наблюдается в СТМ. Этот атом действует как связующий центр, который удерживает другие атомы, формирующие пентамер. Имеются также прямые связи между атомами пентамера. Расчеты показывают, что ТИ-модель стабильна и приближенно воспроизводит экспериментальные СТМ-изображения. Однако, как было показано Стекольниковым и др., эта модель приводит к достаточно высокой энергии поверхности (110) [31].

Модель АТИ (adatom TI) (рис. 1б), предложенная Стекольниковым и др. [31], является дальнейшим развитием ТИ-модели. Отличие от ТИ-модели состоит в наличии двух дополнительных адатомов. Это приводит к передаче заряда от пентамера к адатомам, в результате чего ширина запрещенной зоны поверхности увеличивается, а энергия поверхности понижается [7]. Однако передача заряда приводит также к тому, что светлые пятна, соответствующие адатомам на расчетных СТМ-изображениях становятся очень яркими при $U < 0$ (рис. 6 из работы [7]) и поэтому должны наблюдаться экспериментально. Поскольку яркие пятна, соответствующие адатомам, никогда не наблюдались экспериментально, поверхности Si(110) и Ge(110) не содержат адатомы и АТИ-модель ошибочна. Существуют и другие несоответствия, присущие АТИ-модели [32].

В работах [33, 34] Жачуком и Шкляевым была предложена атомная структура универсального структурного блока (universal building block, UBB) семейства поверхностей Si(110) и Ge(110) (рис. 1з). Модель UBB пентамера является дальнейшим развитием ТИ-модели, но вместо адатомов, использованных в АТИ-модели, она содержит реконструированную область (затененная область на рис. 1з).

На рис. 2 показаны атомные модели поверхностных структур 5×8 и $c(10 \times 8)$ на поверхности (110), основанные на UBB-модели пентамера (рис. 1з). Атомные модели структур 5×8 и $c(10 \times 8)$ на основе других моделей пентамеров, показанных на рис. 1а–1в, строятся аналогичным образом. Площади элементарных ячеек структур 5×8 и $c(10 \times 8)$ равны, и каждая из ячеек содержит по четыре пентамера. Нужно заметить, что структуру 5×8 в АТИ-модели пентамера (рис. 1в) невозможно построить, так как в этой структуре недостаточно места для размещения всех адатомов. Пространство между пентамерами во всех моделях представляет собой неперестроенную поверхность (110), состоящую из зигзагообразных цепочек атомов в направлении $[110]$.

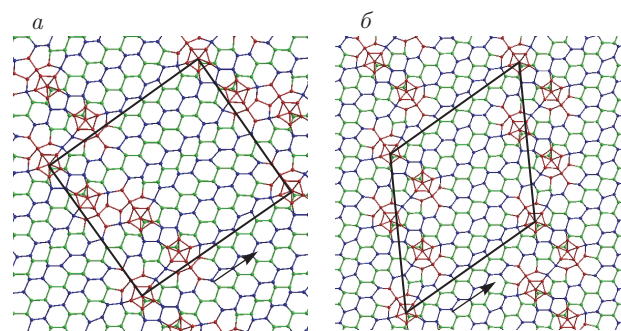


Рис. 2. (В цвете онлайн) UBB-модели поверхностей (110)- 5×8 (а) и (110)- $c(10 \times 8)$ (б). Элементарные ячейки поверхностных структур выделены черным. Направление $[110]$ показано стрелками. Цветовая схема атомов различных слоев соответствует рис. 1

3.2. СТМ-изображения поверхностей Si(110)- 5×8 и Ge(110)- $c(10 \times 8)$

На рис. 3 приведены рассчитанные СТМ-изображения постоянного тока поверхностей Si(110)- 5×8 и Ge(110)- $c(10 \times 8)$, соответствующие атомным моделям поверхностных структур, показанным на рис. 2. В литературе ранее высказывалась критика моделей, основанных на пентамерах с межузельными атомами [28, 35]. Суть возражений состояла в том, что латеральный размер пентамера на СТМ-изображениях значительно больше, чем в атомной модели. Расхождение латеральных размеров пентамеров на расчетном СТМ-изображении и в атомной модели хорошо видно на рис. 3. Это кажущееся противоречие, однако, легко объясняется присутствием на поверхности поляризованных радикалов, наклоненных под значительным углом к нормали поверхности [36, 37].

На рис. 3а и 3б видно, что СТМ-изображения пентамеров кремния и германия при $U > 0$ различаются слабо. То же самое можно сказать и про изображения при $U < 0$ на рис. 3б и 3г. Однако имеются существенные различия между СТМ-изображениями пентамеров, полученными при $U > 0$ и $U < 0$, которые обсуждаются ниже. На рис. 4 показаны расчетные СТМ-изображения пентамеров на поверхности Ge(110)- $c(10 \times 8)$. Можно видеть, что изображения пентамеров при $U > 0$ состоят из пяти ярких пятен (рис. 4а), а при $U < 0$ из четырех (рис. 4б). Это полностью воспроизводится на экспериментальных СТМ-изображениях на рис. 1f из работы [25] и рис. 1 из работы [26]. Нужно заметить, что ранее аналогичное изменение СТМ-изображений пентамеров при изменении полярности приложенного напряжения наблюдалось на поверхности Si(110)- 16×2

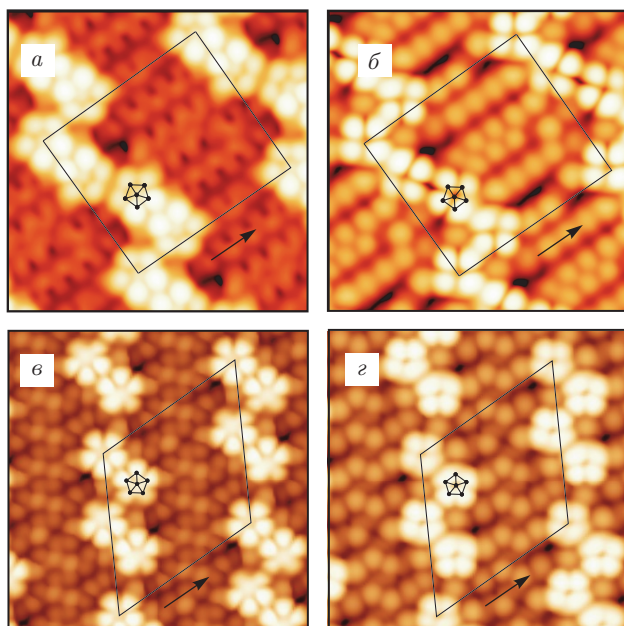


Рис. 3. Рассчитанные СТМ-изображения поверхностей Si(110)- 5×8 (а, б) и Ge(110)- $c(10 \times 8)$ (в, г), построенных на основе UVB-модели пентамера. Для облегчения восприятия рисунков, один из пентамеров поверхности и элементарные ячейки поверхностных структур выделены черным. Направление $[110]$ показано стрелками. Размер изображений $60 \times 60 \text{ \AA}^2$: а — Si(110)- 5×8 , $U = +1.0 \text{ В}$; б — Si(110)- 5×8 , $U = -1.0 \text{ В}$; в — Ge(110)- $c(10 \times 8)$, $U = +1.0 \text{ В}$; г — Ge(110)- $c(10 \times 8)$, $U = -1.0 \text{ В}$

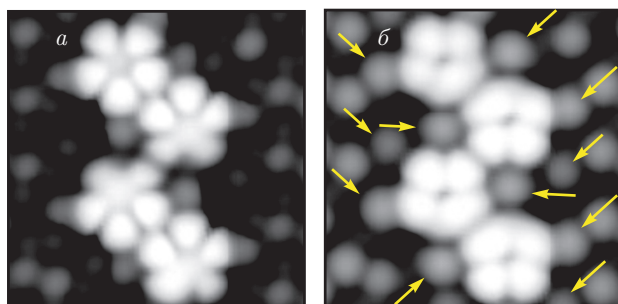


Рис. 4. Рассчитанные СТМ-изображения пентамеров на поверхности Ge(110)- $c(10 \times 8)$, построенных на основе UVB-модели. Размер изображений $30 \times 30 \text{ \AA}^2$: а — $U = +1.0 \text{ В}$; б — $U = -1.0 \text{ В}$. Стрелками выделены слабые светлые пятна вокруг группы из четырех пентамеров

[10, 11]. Как было показано экспериментально в работе [11], этот электронный эффект на поверхности Si(110)- 16×2 вызван вкладом в СТМ-изображение электронного состояния, расположенного при энергии на 0.5 эВ выше уровня Ферми. Наблюдение одинаковых по форме изображений пентамеров на по-

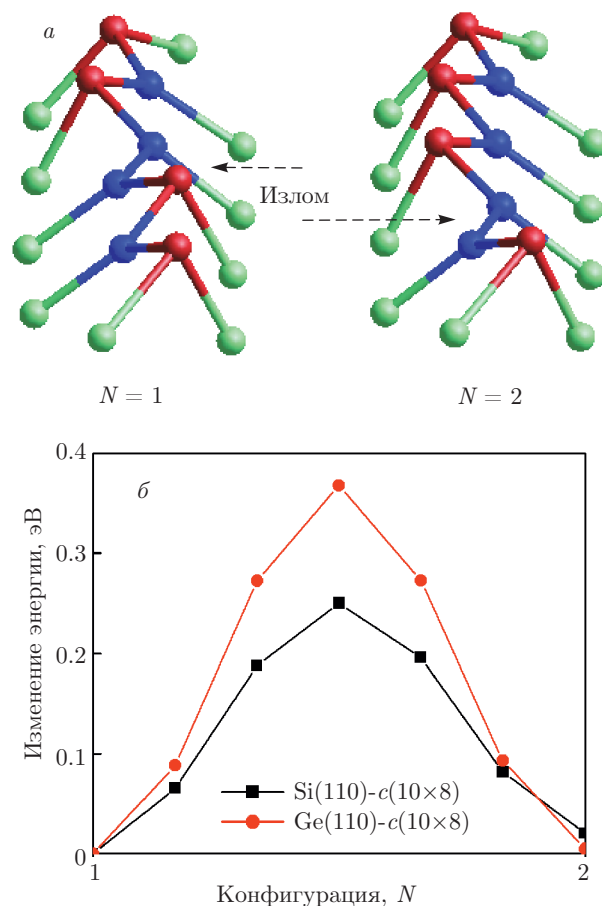


Рис. 5. (В цвете онлайн) а) Два последовательных устойчивых состояния $N = 1$ и $N = 2$ одной зигзагообразной цепочки атомов на поверхностях (110)- $c(10 \times 8)$ кремния и германия, различающихся положением излома. Красные и синие шары — атомы в зигзагообразной цепочке (атомы верхнего слоя), остальные шары — атомы нижнего слоя. Атомы, помеченные красным (синим) цветом приподняты (опущены). б) Изменение энергии системы при переходе от состояния $N = 1$ к $N = 2$ на рис. а при линейной трансформации координат атомов

верхностях Si(110)- 16×2 и Ge(110)- $c(10 \times 8)$ свидетельствует о том, что их атомная структура на этих поверхностях одинакова.

Известно, что зигзагообразные цепочки атомов на неперестроенной поверхности (110) подвержены изгибу (buckle) при оптимизации их положений [38]. Структуры 5×8 и $c(10 \times 8)$ содержат неперестроенную поверхность (110) между рядами пентамеров (рис. 2). Существует множество конфигураций зигзагообразных цепочек атомов, различающихся изгибами и положением излома (рис. 5а). Все эти конфигурации устойчивы и имеют близкую энергию. Так, расчет показал, что энергии поверхностей

(110)- $c(10 \times 8)$ кремния и германия в UBV-модели различаются менее чем на $1 \text{ мэВ}/\text{\AA}^2$ для различных конфигураций изгибов цепочек. Малое изменение энергии системы при изменении изгибов цепочек вызвано тем, что топология ковалентных связей при изгибах цепочек сохраняется.

Были проведены оценки верхних границ энергетических барьеров для сдвига излома вдоль зигзагообразной цепочки атомов на поверхностях Si(110) и Ge(110) со структурой $c(10 \times 8)$ (рис. 5а). Общепринятый метод расчета энергетических барьеров — использование алгоритма NEB (Nudged Elastic Band) [39]. Алгоритм NEB позволяет найти путь (в пространстве конфигураций системы) с наименьшим энергетическим барьером среди всех возможных путей трансформации системы из состояния $N = 1$ в $N = 2$. К сожалению, данный метод не реализован в программном пакете SIESTA, поэтому в работе были проведены лишь оценки верхних границ энергетических барьеров.

Для этого с помощью линейной интерполяции координат между устойчивыми состояниями $N = 1$ и $N = 2$ были построены пять промежуточных состояний системы и для каждого из них рассчитаны энергии (без оптимизации координат). Число промежуточных состояний было достаточно большое, поэтому полученные профили энергии получились довольно гладкими (рис. 5б). Такая процедура расчета гарантирует, что истинное значение энергетического барьера будет ниже (или равно) полученному этим способом, так как линейный путь трансформации координат атомов является всего лишь одним из множества возможных. Кроме того, мы ранее показали, что значения энергетических барьеров для изогнутых (buckled) структур на поверхности, полученные с помощью линейной трансформации, очень близки к значениям, полученным с помощью метода NEB [23]. Это вызвано малым расстоянием между конечными состояниями $N = 1$ в $N = 2$ в конфигурационном пространстве.

Расчет показал, что энергетический барьер составляет менее 0.3 эВ для Si и менее 0.4 эВ для Ge (рис. 5б). На рис. 5б можно видеть, что энергии начального ($N = 1$) и конечного ($N = 2$) состояний не совпадают. Это вызвано слабым взаимодействием атомов в соседних цепочках на поверхности.

Пороговое значение энергетического барьера (т.е. такое максимальное значение барьера, при котором он преодолевается при данной температуре) при $T = 300 \text{ К}$ составляет примерно 0.8 эВ [23]. Поскольку это значение больше рассчитанных барьеров, а энергии различных конфигураций

цепочек близки, можно утверждать, что изгиб цепочек меняется динамически при комнатной и повышенных температурах. Динамический изгиб цепочек приводит к размытию СТМ-изображений атомов в цепочках и заметному вкладу энтропии в свободную энергию поверхности.

На расчетном СТМ-изображении на рис. 4б можно видеть ряд слабых светлых пятен вокруг пентамеров (выделены стрелками). Слабые светлые пятна вокруг пентамеров наблюдаются также на соответствующих экспериментальных СТМ-изображениях на рис. 1 и рис. 6 из работы [26] и именно в тех местах, что и на рис. 4б. Проведенное исследование показало, что наблюдаемые светлые пятна соответствуют верхним атомам в изогнутых зигзагообразных цепочках атомов между пентамерами. В результате серии расчетов было найдено, что хотя вдали от пентамеров зигзагообразные цепочки атомов могут изгибаться произвольно, однако ближайшие к пентамерам звенья цепи всегда изогнуты одинаковым образом. Это вызвано тем, что атомы в этих звеньях сохраняли наиболее энергетически выгодную sp^3 -гибридизацию связей, при этом часть этих связей была уже жестко задана структурой ближайшего пентамера. Статический изгиб атомных цепочек вблизи пентамеров приводит к тому, что на СТМ-изображениях становятся видны ближайшие к пентамерам атомы в цепочке.

3.3. Энергии формирования поверхностей Si(110)- 5×8 и Ge(110)- $c(10 \times 8)$

Сравним свободные энергии (F) поверхностей Si(110) и Ge(110) со структурами 5×8 и $c(10 \times 8)$, построенными на основе различных моделей пентамеров, показанных на рис. 1. Поскольку давление $p = 0$, $F = E - TS$, где E — энергия формирования поверхности, T — температура, а S — энтропия. При заданной температуре наблюдаемая в эксперименте равновесная атомная структура поверхности должна обеспечивать глобальный минимум свободной энергии. В соответствии с экспериментом для комнатной и более низких температур глобальный минимум F достигается для структуры 16×2 , а для повышенных температур — для структур Si(110)- 5×8 и Ge(110)- $c(10 \times 8)$. Отсюда следует, что структуры Si(110)- 5×8 и Ge(110)- $c(10 \times 8)$ являются метастабильными при комнатной и более низких температурах, т.е. обеспечивающими лишь локальный минимум F . Таким образом, для корректного сравнения F для структур 5×8 и $c(10 \times 8)$ формально необходимо найти точное значение S , что затруднительно. Однако в действительности расчета

Таблица. Относительные энергии ($\Delta\gamma$) формирования поверхностей (110) кремния и германия на единицу площади в зависимости от структуры поверхности (5×8 или $c(10 \times 8)$) и атомной модели пентамера

Модель пентамера	Число атомов на пентамер	$\Delta\gamma$ (Si), мэВ/Å ²		$\Delta\gamma$ (Ge), мэВ/Å ²	
		5×8	$c(10 \times 8)$	5×8	$c(10 \times 8)$
Адаомная	5	10.6	10.8	9.0	10.8
TI	5	11.4	13.1	7.1	8.6
ATI	7	нельзя построить	8.9	нельзя построить	6.9
UBB	3	0	0.1	0	0

S можно избежать и сравнивать E при $T = 0$ К. Ниже приведены два аргумента в пользу этого.

Во-первых, вклад S в F по сравнению с E обычно мал и составляет всего несколько процентов при температурах чуть выше комнатной. Этого вклада, тем не менее, может оказаться достаточно, для того чтобы вызвать обратимые трансформации $\text{Si}(110)\text{-}16 \times 2 \leftrightarrow \text{Si}(110)\text{-}5 \times 8$ и $\text{Ge}(110)\text{-}16 \times 2 \leftrightarrow \text{Ge}(110)\text{-}c(10 \times 8)$ при изменении температуры, так как E этих поверхностей очень близкие [33]. Таким образом, если будет найдено, что поверхности со структурами 5×8 и $c(10 \times 8)$ в различных атомных моделях имеют существенно различные E , то модели, демонстрирующие более высокие E , являются ошибочными и могут быть отброшены.

Во-вторых, как показано в разд. 3.2, энтропия поверхностей Si(110)- 5×8 и Ge(110)- $c(10 \times 8)$ должна существенно зависеть от динамических изгибов зигзагообразных цепочек атомов между пентамерами. Поскольку атомная структура зигзагообразных цепочек одинакова для всех моделей и для обеих структур, величина S должна быть примерно одинакова для них. Таким образом, при сравнении относительных свободных энергий поверхностей расчет энтропии можно исключить: $\Delta F \approx \Delta E$ ($\Delta S \approx 0$).

В таблице приведены относительные энергии ($\Delta\gamma$) формирования поверхностей Si(110) и Ge(110) на единицу площади (мэВ/Å²) в зависимости от структуры поверхности (5×8 или $c(10 \times 8)$) и атомной модели пентамера. В этой же таблице приведено число дополнительных атомов, необходимых для формирования пентамера в каждой атомной модели. Энергии поверхностей Si(110)- 5×8 и Ge(110)- 5×8 в UBB-модели пентамера приняты за нуль (энергии поверхностей кремния и германия сравниваются отдельно). В зависимости от изгибов зигзагообразных цепочек атомов между пентамерами энергии поверх-

ностей могут отличаться от представленных в таблице в большую или меньшую сторону на несколько десятых долей мэВ/Å². Из данных, представленных в таблице, следует, что поверхностные структуры, основанные на UBB-модели пентамера (рис. 1б), приводят к значительно более низкой энергии формирования поверхностей Si(110) и Ge(110), чем другие модели. Кроме того, из представленных данных следует, что формирование структур 5×8 или $c(10 \times 8)$ в UBB-модели пентамера требует наименьшего массопереноса, так как число дополнительных атомов на пентамер в UBB-модели является минимальным среди всех рассматриваемых моделей. Следовательно, как при условии термодинамического равновесия, так и при учете кинетических ограничений, связанных с ограниченной подвижностью атомов, реализация структур 5×8 и $c(10 \times 8)$ в соответствии с UBB-моделями (рис. 2) наиболее вероятна.

4. ВЫВОДЫ

С помощью расчетов на основе теории функционала плотности проведено сравнение моделей поверхностей Si(110)- 5×8 и Ge(110)- $c(10 \times 8)$, построенных на основе различных моделей пентамеров. Показано, что модели построенные на основе универсального структурного блока, в деталях согласуются с экспериментальными СТМ-изображениями и приводят к значительно более низкой энергии поверхности, чем все, предложенные ранее. Показано, что зигзагообразные цепочки атомов между пентамерами на поверхностях Si(110)- 5×8 и Ge(110)- $c(10 \times 8)$ должны динамически изгибаться при комнатной и повышенных температурах. Высказано предположение, что природа структурных обратимых переходов $16 \times 2 \leftrightarrow 5 \times 8$ и $16 \times 2 \leftrightarrow c(10 \times 8)$ при изменении температуры обусловлена динамическими изгибами этих цепочек.

Благодарности. Автор выражает благодарность Информационно-вычислительному центру Новосибирского государственного университета за предоставление доступа к вычислительным ресурсам кластера.

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-02-00025).

ЛИТЕРАТУРА

1. R. J. Hamers, R. M. Tromp, and J. E. Demuth, *Phys. Rev. B* **34**, 5343 (1986).
2. K. Sagisaka, D. Fujita, and G. Kido, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 146103 (2003).
3. Y. Takagi, M. Yamada, K. Nakatsuji, and F. Komori, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 1925 (2004).
4. R. S. Becker, B. S. Swartzentruber, J. S. Vickers, and T. Klitsner, *Phys. Rev. B* **39**, 1633 (1989).
5. K. Takayanagi, Y. Tanishiro, and M. Takahashi, *Surf. Sci.* **164**, 367 (1985).
6. E. A. Wood, *J. Appl. Phys.* **35**, 1306 (1964).
7. A. A. Stekolnikov, J. Furthmüller, and F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **70**, 045305 (2004).
8. E. J. van Loenen, D. Dijkkam, and A. J. Hoeven, *J. Microscopy* **152**, 487 (1988).
9. T. Ichikawa, T. Sueyosi, T. Sato, M. Iwatsuki, F. Udagawa, and I. Sumita, *Sol. St. Commun.* **93**, 541 (1995).
10. T. An, M. Yoshimura, I. Ono, and K. Ueda, *Phys. Rev. B* **61**, 3006 (2000).
11. M. Setvín, V. Brázdová, D. R. Bowler, K. Tomatsu, K. Nakatsuji, F. Komori, and K. Miki, *Phys. Rev. B* **84**, 115317 (2011).
12. Y. Ohira, M. Yoshimura, and K. Ueda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, 5652 (2007).
13. M. Setvín, V. Brázdová, K. Miki, and D. R. Bowler, *Phys. Rev. B* **82**, 125421 (2010).
14. J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, and D. Sánchez-Portal, *J. Phys. Condens. Matter* **14**, 2745 (2002).
15. J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
16. N. Troullier and J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
17. R. Zhachuk, S. Teys, and J. Coutinho, *J. Chem. Phys.* **138**, 224702 (2013).
18. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
19. C. Violante, A. Mosca Conte, F. Bechstedt, and O. Pulci, *Phys. Rev. B* **86**, 245313 (2012).
20. G.-H. Lu, M. Huang, M. Cuma, and F. Liu, *Surf. Sci.* **588**, 61 (2005).
21. J. Tersoff and D. R. Hamann, *Phys. Rev. B* **31**, 805 (1985).
22. W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
23. R. Zhachuk, J. Coutinho, and K. Palotás, *J. Chem. Phys.* **149**, 204702 (2018).
24. I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, and A. M. Baro, *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 013705 (2007).
25. Z. Gai, R. G. Zhao, and W. S. Yang, *Phys. Rev. B* **57**, R6795 (1998).
26. T. Ichikawa, *Surf. Sci.* **560**, 205 (2004).
27. N. K. Lewis, Y. Lassailly, L. Martinelli, I. Vobornik, J. Fujii, C. Bigi, E. Brunkow, N. B. Clayburn, T. J. Gay, W. R. Flavell, and E. A. Seddon, *Phys. Rev. B* **100**, 075302 (2019).
28. K. Sakamoto, M. Setvin, K. Mawatari, P. E. J. Eriksson, K. Miki, and R. I. G. Uhrberg, *Phys. Rev. B* **79**, 045304 (2009).
29. J. Dąbrowski, H.-J. Müssig, and G. Wolff, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1660 (1994).
30. R. Zhachuk and S. Teys, *Phys. Rev. B* **95**, 041412 (2017).
31. A. A. Stekolnikov, J. Furthmüller, and F. Bechstedt, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 136104 (2004).
32. E. Ferraro, C. Hogan, M. Palummo, and R. D. Sole, *Phys. Stat. Sol. B* **249**, 1148 (2012).
33. R. A. Zhachuk and A. A. Shklyaev, *Appl. Surf. Sci.* **494**, 46 (2019).
34. R. Zhachuk, *Data In Brief* **28**, 104847 (2020).
35. С. А. Тийс, *Письма в ЖЭТФ* **105**, 469 (2017).
36. Р. Жачук, Ж. Кутины, *Письма в ЖЭТФ* **106**, 322 (2017).
37. Р. А. Жачук, Ж. Кутины, *ЖЭТФ* **155**, 103 (2019).
38. N. Takeuchi, *Surf. Sci.* **494**, 21 (2001).
39. G. Henkelman, B. P. Uberuaga, and H. Jynsson, *J. Chem. Phys.* **113**, 9901 (2000).