

АТОМНЫЙ МЕХАНИЗМ ВЛИЯНИЯ УПРУГИХ ДЕФОРМАЦИЙ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ Ge НА ПОВЕРХНОСТИ Si(111) НА ДИФФУЗИЮ АДАТОМОВ Ge

Р. А. Жачук*

*Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук
630090, Новосибирск, Россия*

Поступила в редакцию 13 февраля 2024 г.,
после переработки 1 апреля 2024 г.
Принята к публикации 2 апреля 2024 г.

С помощью расчетов на основе теории функционала плотности исследован атомный механизм влияния деформаций сжатия, образующихся на поверхности эпитаксиальных слоев Ge(111)- 7×7 , выращенных на подложке Si(111), на диффузию адатомов Ge. 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 структуры 7×7 . Показано, что увеличение барьера на упруго-сжатой поверхности происходит из-за усиления связи в димере при сжатии поверхности, что ведет к ослаблению связи между адатомом Ge и атомом димера.

DOI: 10.31857/S004445102408008X

1. ВВЕДЕНИЕ

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 упругие деформации решетки поверхности.

Ранее было экспериментально показано, что энергия активации диффузии адатомов на поверхностях металлов уменьшается при латеральном сжатии решетки поверхности, и был теоретически изучен механизм этого явления [1, 2]. Было обнаружено, что при сжатии поверхности металлов адатомы располагаются дальше от нее и поэтому имеют менее гофрированный потенциал.

Однако зависимость энергии активации диффузии от знака деформации решетки на поверхностях ковалентных кристаллов, таких как Si или Ge, может иметь более сложный характер из-за направленных и локализованных связей между адатомами и атомами поверхности. Одной из наиболее ис-

следованных упруго-напряженных систем является Ge на поверхности Si. Это вызвано тем, что наноструктуры, сформированные на основе Ge/Si, перспективны для применения в оптоэлектронных приборах [3]. Постоянная решетки Ge примерно на 4% больше, чем Si, и поэтому слои Ge, выращенные на поверхности Si, оказываются сжаты в латеральном направлении.

Ранее Черепановым и Фойхтлендером было экспериментально показано, что энергии активации диффузии адатомов Ge на поверхности слоев Ge(111)- 7×7 , выращенных на Si(111), увеличивается при сжатии решетки [4, 5]. Однако объяснения этому явлению не было дано. Целью данной работы являлось определение атомного механизма увеличения энергии активации самодиффузии по поверхности Ge(111)- 7×7 при ее сжатии.

2. ДЕТАЛИ РАССЧЕТОВ

Для исследования динамики адатома Ge на поверхности Ge(111) была рассчитана потенциальная энергия для этого атома на основе теории функционала плотности. При расчете использовалась общепринятая модель структуры 7×7 , состоящая из димеров, адатомов и дефектов упаковки (dimers — adatoms — stacking faults, DAS) [6].

* E-mail: zhachuk@gmail.com

Известно, что эта структура является устойчивой на поверхности Ge(111) в некотором диапазоне деформаций сжатия [7, 8]. Расчеты были выполнены с помощью программного пакета SIESTA, использующего атомные орбитали в качестве базисных функций [9]. Был использован обменно-корреляционный функционал в приближении обобщенного градиента (generalized gradient approximation, GGA) [10]. Для описания валентных электронов атомов Ge использовались по два набора s - и p -орбиталей и один набор d -орбиталей (13 функций на атом). Остальные детали расчетов аналогичны использованным нами ранее для исследования диффузии атомов Sr по поверхности Si(111)- 7×7 [11].

Для вычисления зависимости потенциальной энергии адатома Ge от положения в ячейке 7×7 поверхности, этот атом помещался на высоте примерно 3 \AA над поверхностью Ge(111). Координата z атома (в направлении, перпендикулярном поверхности) могла свободно изменяться, а координаты в плоскости xy были фиксированы. Система релаксировала до тех пор, пока силы, действующие на атомы, становились менее 0.01 эВ/\AA . В результате получалась поверхность потенциальной энергии для адсорбированного атома $E(x, y)$.

Расстояние между узлами гексагональной решетки поверхности, на которой вычислялись значения потенциальной энергии, составляло примерно 0.6 \AA . Точные значения энергий локальных минимумов $E(x, y)$ вычислялись с использованием свободно движущегося адатома Ge, помещенного вблизи локального минимума поверхности потенциальной энергии. Погрешность расчетных значений энергетических барьеров, вызванная конечным расстоянием между узлами гексагональной решетки, не превышала 0.1 эВ .

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1а,б показаны рассчитанные поверхности потенциальной энергии $E(x, y)$ для адатома Ge на недеформированной и упруго-сжатой на 4% поверхностях Ge(111)- 7×7 . Светлые (темные) области соответствуют низкой (высокой) энергии системы соответственно. Относительные энергии локальных минимумов адатома (пронумерованных от 1 до 6) на этих поверхностях, расположенных в бездефектной (unfaulted, u) и дефектной (faulted, f) половинках ячейки 7×7 , приведены в таблице. Можно видеть, что локальные минимумы энергии поверхности расположены вблизи адатомов и рест-атомов структуры 7×7 , где адсорбированный атом может насытить сразу несколько оборванных связей

Таблица. Относительные энергии (эВ) локальных минимумов адатома Ge на поверхности Ge(111)- 7×7 . N — номер минимума согласно рис. 1а,б, индексы u и f — относятся к бездефектной (unfaulted) и дефектной (faulted) половинкам ячеек 7×7 . Для каждой из поверхностей (недеформированной и упруго-сжатой на 4%) за начало шкалы энергии принята энергия наиболее глубокого минимума

N	Недеформир.		Упруго-сжатая	
	u	f	u	f
1	0.22	0.11	—	0.26
2	0.07	0.00	0.21	—
3	0.15	0.12	—	—
4	0.09	0.11	—	—
5	—	—	—	0.15
6	—	—	0.15	0.0

поверхности. Визуальный осмотр релаксированной кристаллической решетки показал, что минимумы энергии на недеформированной поверхности (1–4 на рис. 1а) связаны с образованием ад-димеров в положениях T_4 . Эти ад-димеры состоят из адатома в структуре 7×7 и дополнительного адсорбированного (диффундирующего) атома Ge. Такое расположение стабильных мест адсорбции соответствует найденному ранее в близкой по свойствам системе Si/Si(111)- 7×7 [12]. При сжатии поверхности некоторые из этих минимумов исчезают, но вместо них появляются новые (5 и 6 на рис. 1б).

Расчет показал, что энергетические барьеры между отдельными минимумами потенциальной энергии в ячейке 7×7 низкие (0.2 – 0.3 эВ). Это вызвано высокой концентрацией оборванных связей поверхности в этой области, расположенных на адатомах и рест-атомах. Поэтому при миграции адатома формирование новых связей и обрыв старых происходят одновременно, приводя к низким энергетическим барьерам. Однако для преодоления границ ячейки 7×7 для диффузии адатома на большие расстояния ему необходимо пройти довольно высокий барьер, расположенный над рядами димеров по периметру ячеек 7×7 . Формирование высокого энергетического барьера в этой области вызвано тем, что все связи в димерах структуры 7×7 насыщены и поэтому адатому требуется в значительной степени ослабить связь с поверхностью. Частота перехода адатома (ν) через энергетический барьер (E_b), согласно уравнению Аррениуса, экс-

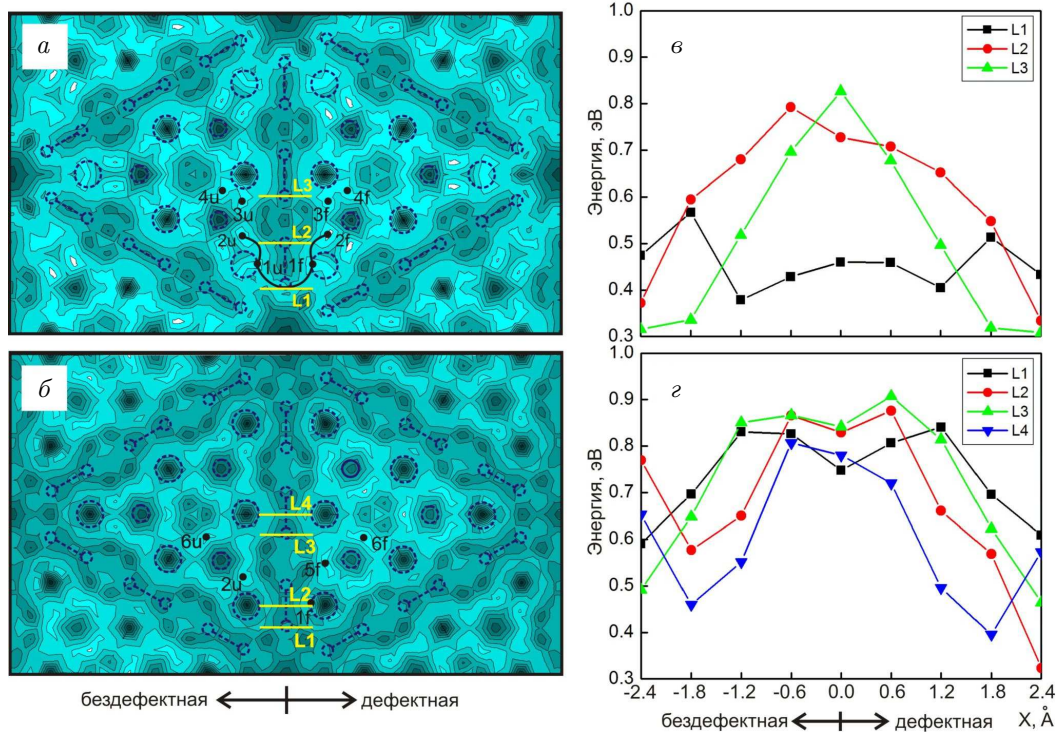


Рис. 1. *a, б* — Рельеф поверхности потенциальной энергии $E(x, y)$ для атома Ge на поверхности Ge(111)-7×7. Контурные линии расположены с шагом 0.2эВ по энергии. Светлые (темные) области соответствуют низкой (высокой) энергии. Элементы структуры 7×7 выделены штриховыми линиями: большие кружки — адатомы, 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 2*u* и 2*f* на рис. *a* — путь с минимальной высотой энергетического барьера (minimum energy path, MEP) для миграции адатома на большие расстояния. *a* — Недеформированная поверхность. *б* — Упруго-сжатая на 4% поверхность. *в, г* — Профили поверхностной потенциальной энергии вдоль линий L1–L4 на недеформированной (*в*) и на упруго-сжатой (*г*) поверхностях Ge(111)-7×7. Для каждой из поверхностей за начало шкалы энергии принята энергия наиболее глубокого минимума (2*f* для недеформированной и 6*f* для упруго-сжатой поверхностей)

пониженно зависит от величины этого барьера $\nu = \nu_0 \exp(-E_b/k_B T)$, где T — температура, k_B — постоянная Больцмана, а предэкспоненциальный множитель ν_0 описывает частоту попыток скачков через энергетический барьер и зависит от локальных колебаний кристаллической решетки. Таким образом, согласно приведенным на рис. 1*a, б* рельефам поверхности потенциальной энергии, адатом будет относительно быстро двигаться в ячейке 7×7, перескакивая между различными локальными минимумами энергии, при этом перескоки в соседние ячейки сверхструктуры 7×7 будут происходить значительно реже. Это явление наблюдалось ранее для других систем [13–20].

На рис. 1*a* можно видеть, что наиболее низкие энергетические барьеры между половинками ячеек 7×7 наблюдаются над атомами димеров, при этом барьер над атомом димера, расположенный вблизи угловой вакансии структуры 7×7, наименьший.

Было найдено, что это вызвано образованием слабых ковалентных связей между адатомом и атомами димера. Интересно, что формирование связи происходит, несмотря на то, что формально все связи в димерах структуры 7×7 замкнуты. Действительно, на рис. 2*a* можно видеть, что при адсорбции адатома Ge над атомом димера между ними имеется электронная плотность, свидетельствующая об образовании ковалентной связи. На рис. 1*в* показаны рассчитанные профили поверхностей потенциальной энергии вдоль линий L1–L3 на рис. 1*a* над атомами димеров. Видно, что профиль вдоль линии L1 имеет высоту барьера 0.4–0.5эВ, тогда как для линий L2 и L3 высота барьера составляет 0.7–0.8эВ. Таким образом, путь с минимальной высотой энергетического барьера (minimum energy path, MEP) для диффузии адатома Ge на большие расстояния проходит вдоль темной кривой, соединяющей минимумы 2*u* и 2*f*. Седловая точка этого пути располо-

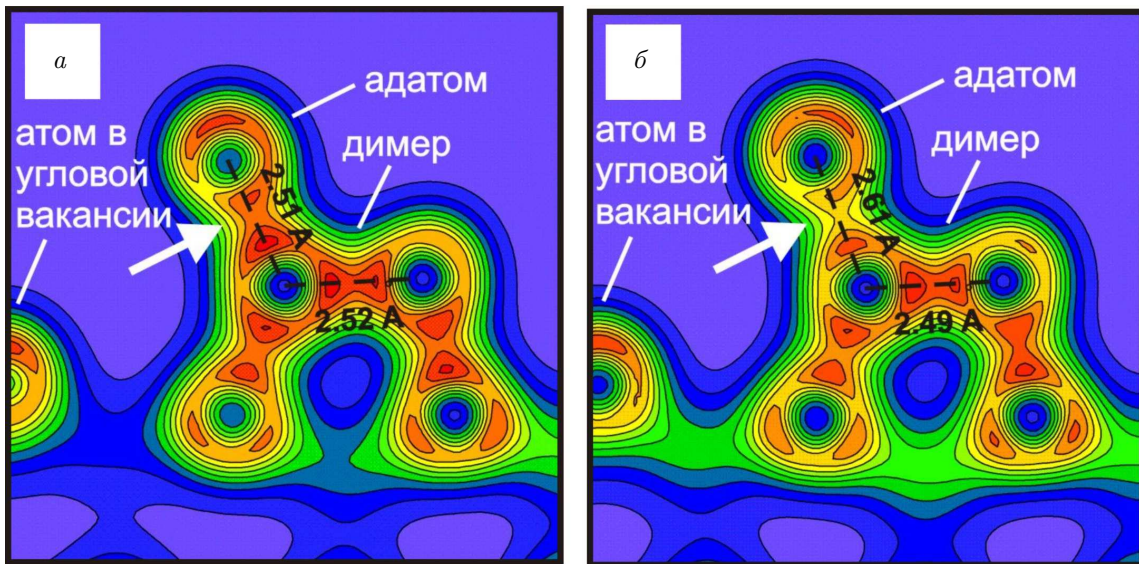


Рис. 2. Вертикальное сечение плотности валентных электронов для адатома Ge, адсорбированного в центре линии L1 на рис. 1 а, б (сечение вдоль ряда димеров структуры 7×7). а — Недеформированная поверхность. б — Упруго-сжатая на 4% поверхность. Стрелкой показана ковалентная связь, образуемая между адатомом Ge и атомом димера. Длина связей указана в ангстремах

жена над атомом димера вблизи угловой вакансии, а высота барьера определяет энергию активации диффузии.

Может возникнуть вопрос, почему барьеры вдоль линий L2 и L3 на рис. 1а,б выше, чем вдоль L1, хотя все линии проходят над атомами димеров. Известно, что связи в димерах структуры 7×7 на недеформированной поверхности Ge(111) являются растянутыми по отношению к связям в объеме кристалла [21]. Так, связи в димерах, расположенных вблизи угловых вакансий структуры 7×7 длиннее связей в объеме кристалла примерно на 4%, тогда как связи в димерах, расположенных посередине между вакансиями, менее растянуты (около 3%). Кроме того, для атома димера вблизи угловой вакансии наблюдается наибольшее отклонение углов между связями от значения 109.5° , характерного для решетки типа алмаза. Таким образом, sp^3 -гибридизация электронных оболочек атома димера, ближайшего к угловой вакансии, оказывается наиболее сильно искажена и это, вероятно, способствует образованию слабой ковалентной связи с адатомом Ge.

При сжатии поверхности на 4% в латеральном направлении путь МЕР вдоль линии L1 в значительной степени оказывается перекрыт (рис. 1б). Действительно, энергетический барьер вдоль L1 на профиле поверхности потенциальной энергии на рис. 1г сравним с величиной барьера вдоль линий L2–L4 и составляет примерно 0.8 эВ.

Энергетический барьер это разница энергий в седловой точке и в глобальном минимуме поверхности потенциальной энергии. Таким образом, увеличение энергетического барьера вдоль линии L1 на поверхности Ge(111) при ее сжатии может быть вызвано как образованием более прочных связей в глобальном минимуме бf в ячейке 7×7 (таблица), так и ослаблением связи адатома с поверхностью в седловой точке при адсорбции на атоме димера (или оба этих фактора вместе). Здесь, однако, имеется трудность, связанная с тем, что энергии адатома Ge на недеформированной и упруго-сжатой поверхностях Ge(111)- 7×7 нельзя сравнить непосредственно. Для решения этой проблемы мы привязали рассчитанные энергии к общему уровню вакуума. Таким образом, были рассчитаны энергии адсорбции адатома Ge на глобальных минимумах энергии в ячейке 7×7 и седловых точках вдоль линий L1. Было найдено, что энергия адсорбции в глобальных минимумах энергии приблизительно одинакова для недеформированной и упруго-сжатой поверхностей. Напротив, энергия адсорбции в седловой точке L1 для упруго-сжатой поверхности Ge(111) ниже, чем для недеформированной, примерно на 0.28 эВ. Следовательно, увеличение энергетического барьера вдоль L1 при сжатии поверхности вызвано ослаблением связи адатома Ge с поверхностью в седловой точке (над атомом димера).

Рисунок 2б иллюстрирует атомный механизм этого явления. Сжатие поверхности Ge(111) приво-

дит к сокращению длины изначально растянутой связи между атомами димера. Таким образом, длина этой связи становится ближе к равновесной для объема Ge. Это сопровождается увеличением длины связи между адатомом Ge и атомом димера. Сокращение/увеличение длины связи означает усиление/ослабление соответствующих атомных связей. На рис. 2б можно видеть, что этот процесс сопровождается перераспределением электронной плотности от слабеющей σ -связи между атомами к той, которая становится сильнее.

Из общих соображений понятно, что рассмотренная в этой работе картина диффузии мономеров будет справедлива при небольшой концентрации адсорбированных адатомов Ge, когда каждый диффундирующий атом можно рассматривать независимо. Изучение диффузии кластеров адатомов на поверхности с помощью расчетов на основе теории функционала плотности представляет в настоящий момент очень сложную задачу, требующую огромных затрат процессорного времени. Ранее в нескольких экспериментальных работах обсуждался вклад «магических» кластеров Si, образующихся на поверхности Si(111)- 7×7 , в самодиффузию и гомоэпитаксиальный рост [22–24]. Однако в работе Черепанова и Фойхтлендера [4] показано, что вклад «магических» кластеров Ge в диффузию и формирование двумерных островков на поверхности Ge(111) в диапазоне температур 400–700 К отсутствует. Этот вывод сделан на основании того, что плотность «магических» кластеров на поверхности Ge(111) со структурой 7×7 намного выше, чем на той же поверхности со структурой 5×5 , однако при этом концентрация двумерных островков, образующихся в процессе роста Ge, не зависит от структуры поверхности.

Согласно изложенному выше механизму образования энергетических барьеров на границе ячеек структуры 7×7 , близкий по величине барьер должен наблюдаться на границе ячеек 5×5 . Это происходит из-за локального характера взаимодействия адатома с поверхностью, с одной стороны, и одинаковой локальной атомной структурой в реконструкциях 5×5 и 7×7 , с другой. Таким образом, теоретические данные, изложенные выше, согласуются как с отсутствием зависимости скорости диффузии германия от структуры поверхности Ge(111), так и с увеличением энергетического барьера при сжатии поверхности, полученными из эксперимента [4]. Эти факты, а также выводы об отсутствии вклада «магических» кластеров Ge в диффузию и формирование двумерных островков на поверхности Ge(111), сделанные в работе Черепанова и Фойхтлендера [4],

свидетельствуют в пользу того, что на поверхности Ge(111)- 7×7 имеет место диффузия мономеров Ge.

4. ВЫВОДЫ

Исследовано влияние упругих деформаций поверхности Ge(111)- 7×7 , возникающих при росте Ge на подложке Si(111), на диффузию атомов Ge. Показано, что скорость диффузии адатома Ge по недеформированной поверхности Ge(111)- 7×7 определяется энергетическим барьером, расположенным на границе ячеек 7×7 над атомами димеров вблизи угловых вакансий структуры 7×7 . Установлено, что сжатие поверхности усиливает связи между атомами димеров структуры 7×7 . Это приводит к ослаблению связи между димером и адатомом из-за перераспределения электронной плотности от этой связи к связи между атомами димера. Ослабление связи адатома Ge с поверхностью влечет за собой увеличение энергии активации диффузии. Результаты работы могут найти применение для оптимизации процессов роста тонких пленок и наноструктур Ge на поверхности Si.

Благодарности. Автор выражает благодарность информационно-вычислительному центру НГУ за предоставление доступа к вычислительным ресурсам кластера.

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-72-30023).

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Brune, K. Bromann, H. Röder, K. Kern, J. Jacobsen, P. Stoltze, K. Jacobsen, and J. Nørskov, *Phys. Rev. B* **52**, R14380(R) (1995).
2. C. Ratsch, A. P. Seitsonen, and M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **55**, 6750 (1997).
3. O. P. Pchelyakov, A. V. Dvurechensky, A. V. Latyshev, and A. L. Aseev, *Semicond. Sci. Technol.* **26**, 014027 (2010).
4. V. Cherepanov and B. Voigtländer, *Phys. Rev. B* **69**, 125331 (2004).
5. V. Cherepanov and B. Voigtländer, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 4745 (2002).
6. K. Takayanagi, Y. Tanishiro, S. Takahashi, and M. Takahashi, *Surf. Sci.* **164**, 367 (1985).

7. H. J. Gossmann, J. C. Bean, L. C. Feldman, E. G. McRae, and I. K. Robinson. *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1106 (1985).
8. R. Zhachuk, S. Teys, and J. Coutinho, *J. Chem. Phys.* **138**, 224702 (2013).
9. J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, and D. Sanchez-Portal, *J. Phys. Condens. Matter* **14**, 2745 (2002).
10. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
11. P. A. Жачук, С. А. Тийс, Б. З. Олышанецкий, *ЖЭТФ* **140**, 1113 (2011).
12. C. M. Chang and C. M. Wei, *Phys. Rev. B* **67**, 033309 (2003).
13. R. Zhachuk, S. Teys, B. Olshanetsky, and S. Pereira, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 061901 (2009).
14. T. Sato, S. I. Kitamura, and M. Iwatsuki, *Surf. Sci.* **445**, 130 (2000).
15. H. Uchida, T. Kuroda, F. B. Mohamad, J. Kim, K. Kashiwagi, K. Nishimura, and M. Inoue, *Phys. Stat. Sol.* **241**, 1665 (2004).
16. L. Vitali, M. G. Ramsey, and F. P. Netzer, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 316 (1999).
17. O. Custance, I. Brihuega, J. M. Gómez-Rodríguez, and A. M. Baró, *Surf. Sci.* **482–485**, 1406 (2001).
18. O. Custance, S. Brochard, I. Brihuega, E. Artacho, J. M. Soler, A. M. Baró, and J. M. Gómez-Rodríguez, *Phys. Rev. B* **67**, 235410 (2003).
19. J. Mysliveček, P. Sobotík, I. Ošťádal, T. Jarolímek, and P. Šmilauer, *Phys. Rev. B* **63**, 045403 (2001).
20. C. Polop, E. Vasco, J. A. Martín-Gago, and J. L. Sacedón, *Phys. Rev. B* **66**, 085324 (2002).
21. А. Е. Долбак, P. A. Жачук, *ЖЭТФ* **160**, 55 (2021).
22. I. S. Hwang, M. S. Ho, and T. T. Tsong, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 120 (1999).
23. I. S. Hwang, M. S. Ho, and T. T. Tsong, *Surf. Sci.* **514**, 309 (2002).
24. M. S. Ho, I. S. Hwang, and T. T. Tsong, *Surf. Sci.* **564**, 93 (2004).