

ДЕФОРМАЦИЯ МЕЖАТОМНЫХ СВЯЗЕЙ В ВЕРХНИХ СЛОЯХ ПОВЕРХНОСТИ Ge(111) СО СТРУКТУРАМИ $c(2 \times 8)$, 7×7 И 5×5

А. Е. Долбак, Р. А. Жачук*

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

Поступила в редакцию 25 ноября 2020 г.,
после переработки 18 января 2021 г.
Принята к публикации 18 января 2021 г.

С помощью расчетов *ab initio* исследована деформация межатомных связей в верхних атомных слоях поверхности Ge(111) со структурами $c(2 \times 8)$, 7×7 и 5×5 . Расчеты выполнены в рамках теории функционала плотности как для релаксированной, так и для упруго-сжатой поверхности Ge(111). Было показано, что вплоть до 4-процентного сжатия решетки в верхнем слое поверхности Ge(111) со структурами 7×7 и 5×5 наблюдается деформация растяжения связей. При этом деформация связей на поверхности со структурой 5×5 больше, чем на поверхности со структурой 7×7 , что вызвано в среднем большей деформацией димеров в структуре 5×5 . Результаты работы позволяют корректно интерпретировать экспериментальные данные, получаемые в процессе формирования смачивающего слоя при росте Ge/Si(111).

DOI: 10.31857/S0044451021070063

1. ВВЕДЕНИЕ

В последние два десятка лет было проведено множество исследований, касающихся свойств системы Ge/Si, и активные исследования в этой области до сих пор продолжаются [1–4]. Интерес к этой системе вызван тем, что технология создания устройств на основе Ge/Si совместима с уже имеющейся технологией для Si. В то же время использование Ge дает ряд преимуществ, так как подвижность носителей заряда в Ge больше, чем в Si [5]. Кроме того, было продемонстрировано, что наноструктуры Ge/Si с квантовыми точками являются перспективными для применения в оптоэлектронике [6]. Таким образом, понимание атомных процессов, происходящих в этой системе, является важным.

Из-за того что постоянная решетки Ge примерно на 4% больше, чем Si, система Ge/Si является напряженной и используется в качестве модельной системы для изучения роста по механизму Странского–Крастанова. При росте по этому механизму после формирования первых нескольких эпитакси-

альных слоев (так называемого смачивающего слоя, СС) происходит рост трехмерных островков на СС. Так, на поверхности Si(111) при росте Ge в квазиравновесных условиях СС состоит из трех атомных слоев [7]. Каждый атомный слой (111) решетки типа алмаза состоит из двух монослоев, поэтому такой слой называют также бислоем (рис. 1а). Отдельные слои соединены между собой вертикальными связями в направлении [111]. Нужно заметить, что в стадии формирования СС дислокации несоответствия не формируются, так как толщина пленки является докритической и, следовательно, протекание пластической релаксации напряжений энергетически не выгодно.

Формирование СС Ge/Si(111) подробно описано в литературе [8]. Оно состоит из трех последовательных стадий: а) зарождение островков Ge толщиной 3 бислоя (высотой около 1 нм) на чистой поверхности Si(111)- 7×7 ; б) латеральный рост островков Ge без изменения их толщины; в) смыкание краев соседних островков с образованием сплошного СС. Экспериментально установлено, что латеральный рост островков Ge/Si(111) при формировании СС сопровождается изменением структуры (111)-террас на поверхности островков Ge. В ста-

* E-mail: zhachuk@gmail.com

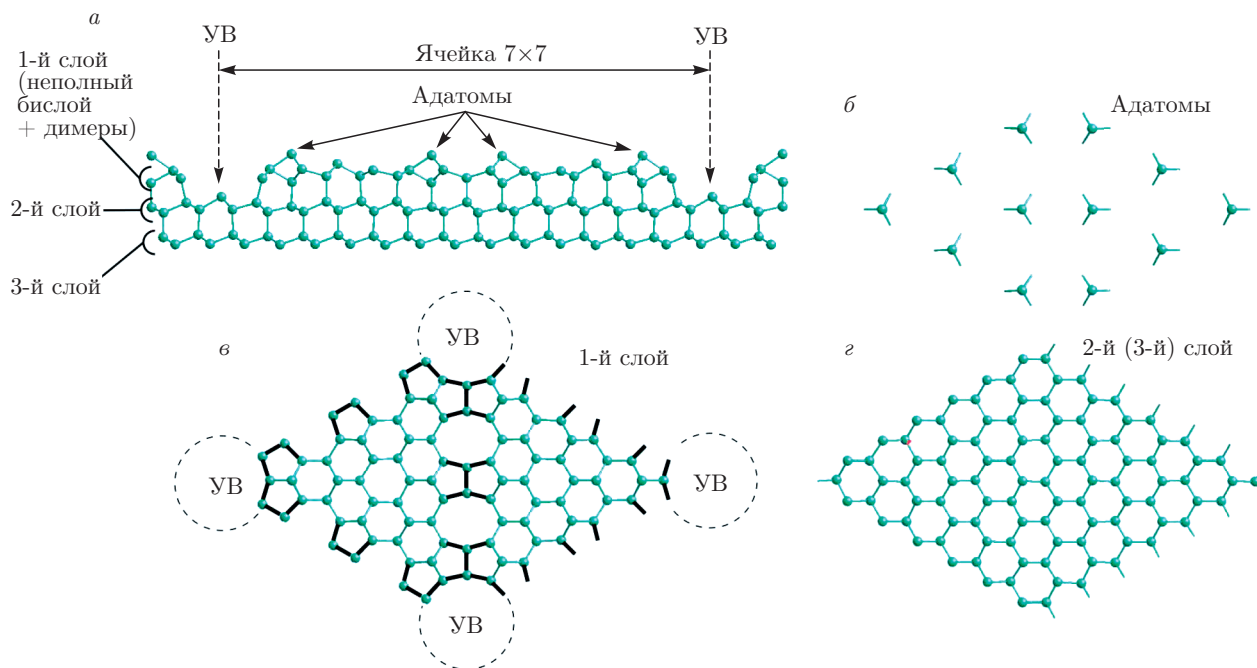


Рис. 1. (В цвете онлайн) *а*) DAS-модель структуры 7×7 , вид сбоку (в направлении $[\bar{1}10]$). На рисунках *б-г* показаны связи, исследуемые в этой работе. *б*) Адаптомы в ячейке 7×7 и относящиеся к ним связи. *в*) Атомы 1-го слоя (неполный бислой и димеры) и относящиеся к ним связи. Связи, относящиеся к димерам, выделены черным. *г*) Атомы 2-го и 3-го слоев и относящиеся к ним связи

дии *а*) поверхность островков имеет структуру 7×7 , характерную для чистых ненапряженных поверхностей Si(111), в стадии *б*) на поверхности островков наблюдаются структуры 7×7 и 5×5 , а в стадии *в*) поверхность сформированного СС имеет структуру 5×5 .

Поверхностные структуры 7×7 и 5×5 описываются атомной DAS-моделью (dimer adatom stacking fault), которая охватывает целое семейство структур, определяемых как $(2n + 1) \times (2n + 1)$, где $n = 1, 2, 3, \dots$ [9, 10]. В DAS-модели в углах ячеек имеются вакансии (угловые вакансии, UV) в первом атомном слое (рис. 1*а*). В недавно опубликованных работах [11, 12] утверждается, что изменение структуры поверхности островков Ge от 7×7 к 5×5 при формировании СС Ge/Si(111) приводит к частичной релаксации напряжений сжатия, имеющих место в СС. Эта интересная идея вызвана кажущейся аналогией между дислокациями несоответствия, приводящими к релаксации напряжений в толстых пленках Ge/Si [13] и UV в структурах 7×7 и 5×5 . Идея работ [11, 12] состоит в следующем: поскольку размер ячейки 5×5 меньше, чем ячейки 7×7 , число UV на единицу площади больше. Следовательно, поверхность Ge со структурой 5×5 должна быть менее напряженной, чем поверхность Ge(111)- 7×7

из-за большего количества пустот в первом атомном слое, куда при сжатии могут смещаться атомы поверхности. Нужно заметить, однако, что прямых экспериментальных доказательств того, что поверхность островков Ge(111)- 5×5 является более релаксированной, чем Ge(111)- 7×7 , нет. Таким образом, выводы работ [11, 12] основаны исключительно на оценках, сделанных на основе теории упругости.

Хорошо известно, что тензор напряжений поверхности зависит от особенностей связей атомов на ней, в частности, от топологии этих связей [14]. Следовательно, релаксация напряжений на поверхности и в тонкой пленке зависит от особенностей химических связей атомов Ge в структурах 7×7 и 5×5 , которые никак не учитываются при расчете в рамках теории упругости с использованием констант, полученных для объемных материалов. В частности, геометрия связей атомов в DAS-структурах сильно отличается от имеющейся в объеме кристаллов с решеткой типа алмаза [9]. Это наблюдение ставит под сомнение достоверность выводов, сделанных в работах [11, 12].

Кроме того, в работе [8] нами были рассчитаны зависимости энергий поверхностей Si(111) и Ge(111) от деформации поверхности (см. рис. 2 работы [8]). На основе полученных данных было пока-

зано, что тензор напряжений для недеформированных поверхностей со структурой 5×5 выше, чем для поверхностей со структурой 7×7 (см. табл. 1 работы [8]). Используя данные, приведенные на рис. 2 работы [8], можно показать, что это справедливо также и для поверхности Ge(111), двухосно сжатой на 4% в плоскости. Таким образом, результаты работы [8] свидетельствуют об отсутствии релаксации поверхности Ge(111) при изменении структуры от 7×7 к 5×5 .

В данной работе с помощью расчетов на основе теории функционала плотности (density functional theory, DFT) и с использованием атомных моделей структур $c(2 \times 8)$, 7×7 и 5×5 подробно исследована деформация межатомных связей в приповерхностных слоях Ge(111) в зависимости от степени сжатия кристаллической решетки. Заметим, что деформация межатомных связей на поверхности по отношению к равновесным связям в объеме кристалла является основным фактором, определяющим напряженность поверхности. Хотя исследование на основе анализа деформации связей является скорее качественным, оно позволяет выяснить, почему поверхность с одной структурой является более напряженной, чем с другой, а также определить, какие элементы реконструкции поверхности влияют на релаксацию поверхности при ее деформации.

2. ДЕТАЛИ РАСЧЕТОВ

Расчеты на основе DFT были выполнены с помощью программного пакета Siesta [15] в приближении локальной электронной плотности (local density approximation, LDA) для обменно-корреляционного взаимодействия между электронами [16] и с использованием псевдопотенциалов [17]. Нами были использованы псевдопотенциалы из базы данных программного пакета ABINIT [18], так как ранее было продемонстрировано, что результаты расчетов, выполненных с их использованием, хорошо согласуются как с экспериментальными данными, так и с данными, полученными с помощью других программных пакетов [8, 19, 20]. Для поверхности Ge(111)- $c(2 \times 8)$ были проведены также тестовые расчеты с использованием корреляционно-обменного функционала в приближении обобщенного градиента (generalized gradient approximation, GGA) [21], о чем кратко упоминается в тексте. Состояния валентных электронов были представлены в виде линейной комбинации атомных орбиталей [15]. Для ускорения расчетов использовались раз-

личные наборы базисных функций для атомов Ge верхних и нижних слоев. Так, для трех верхних слоев атомов Ge использовали по два набора s - и p -орбиталей плюс один набор d -орбиталей (13 функций на атом), а для трех нижних слоев атомов Ge — один набор s -орбиталей и один набор p -орбиталей (4 функции на атом). Для атомов H использовали один набор s -орбиталей (1 функция на атом).

Ранее было установлено, что структуры $c(2 \times 8)$, 7×7 и 5×5 соответствуют различным степеням сжатия решетки Ge(111) [8], поэтому для полноты исследования мы провели расчеты для всех трех структур. Для расчетов использовали плиты (slabs), состоящие из 6 слоев Ge(111), как в работе [8]. На верхней поверхности задавали структуры $c(2 \times 8)$, 7×7 и 5×5 , а нижняя поверхность с оборванными связями была пассивирована атомами H. Структуры $c(2 \times 8)$, 7×7 и 5×5 строили в соответствии с их атомными моделями: простой адатомной моделью для структуры $c(2 \times 8)$ [22] и DAS-моделью для структур 7×7 и 5×5 [9, 10]. Вакуумный промежуток составлял 30 \AA . Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось с использованием плотных решеток из k -точек, заданных по схеме Монкхорста–Пака [23]: $8 \times 2 \times 1$ для структуры $c(2 \times 8)$ (была использована прямоугольная расчетная ячейка, в 2 раза бóльшая по площади элементарной ячейки $c(2 \times 8)$), $4 \times 4 \times 1$ для структуры 5×5 и $3 \times 3 \times 1$ для структуры 7×7 . Упруго-напряженные слои Ge(111), имеющие место при формировании CC Ge/Si(111), моделировали путем двухосной (biaxial) деформации ϵ_b плит в диапазоне $-4, \dots, 0\%$ (сжатие) в плоскости (111). Использование плит толщиной 6 слоев является корректной моделью для исследования деформаций межатомных связей в CC Ge/Si(111) толщиной 3 слоя, так как результаты показывают, что деформации связей, обусловленные влиянием поверхности, в основном локализованы в первых двух поверхностных слоях. Координаты атомов верхних пяти слоев Ge оптимизировали до тех пор, пока действующие на них силы не становились меньше 0.01 эВ/\AA , после чего считалось, что поверхность достигла равновесия. Расчетное значение постоянной решетки Ge составляло 5.650 \AA при использовании LDA и 5.777 \AA при использовании GGA (экспериментальное значение 5.660 \AA).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

При сжатии решетки Ge в плоскости (111) происходит увеличение межплоскостного расстояния

Таблица. Количество различных связей в верхнем (реконструированном) слое поверхности Ge(111) с различными структурами и площади ячеек этих структур

Структура поверхности Ge(111)	Площадь ячейки, Å ²		Число связей на ячейку сверхструктуры			
	$\varepsilon_b = 0\%$	$\varepsilon_b = -4\%$	к адатомам	к димерам	в 1-м бислое	всего
$c(2 \times 8)$	110.5	101.8	6	0	24	30
7×7	676.8	623.8	36	45	90	171
5×5	345.3	318.3	18	30	36	84

между отдельными слоями [8] с соответствующим удлинением связей Ge–Ge. В настоящей работе мы исследовали изменение межатомных связей в отдельных слоях при сжатии решетки Ge и при этом не следили за связями между слоями Ge, так как эти связи в меньшей степени влияют на релаксацию напряжений, вызванных интерфейсом Ge/Si(111). Влияние углов между связями на степень напряженности поверхности также не рассматривалось.

На рис. 1а показана DAS-модель структуры 7×7 поверхности (111) [9]. На рис. 1б–г изображены отдельные слои структуры 7×7 . Рисунки 1б–г иллюстрируют межатомные связи, которые учитывались в нашем анализе. Межатомные связи на поверхностях со структурами 5×5 и $c(2 \times 8)$ рассматривались аналогичным образом. В таблице приведены данные о количестве различных связей в верхнем (реконструированном) слое поверхности Ge(111) с различными рассматриваемыми структурами.

Нами были рассчитаны средние деформации длин межатомных связей

$$\bar{\delta} = \frac{100\%}{N} \sum_i \frac{l_i - l_0}{l_0},$$

где l_0 — равновесная длина связей Ge–Ge в объеме кристалла при $\varepsilon_b = 0\%$, а N — число исследуемых связей. На рис. 2 приведены зависимости $\bar{\delta}(\varepsilon_b)$ для верхних слоев поверхностей Ge(111) с различной структурой, рассчитанные с использованием LDA для корреляционно-обменного функционала. Были проведены также тестовые расчеты с использованием GGA [21] для поверхности Ge(111) со структурой $c(2 \times 8)$. Расчеты показали, что

$$|\bar{\delta}_{LDA} - \bar{\delta}_{GGA}| < 0.1\%.$$

Из данных, представленных на рис. 2 можно сделать следующие выводы.

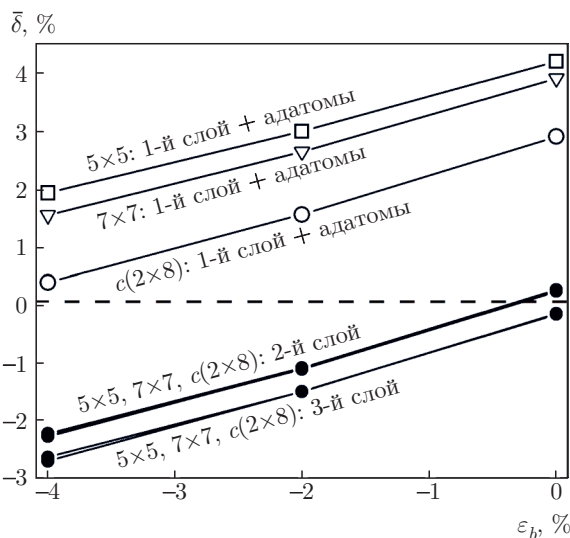


Рис. 2. Зависимости средней деформации длин межатомных связей ($\bar{\delta}$) в верхних слоях поверхностей Ge(111) с различной структурой от двухосной деформации (ε_b) решетки Ge в плоскости (111)

1. Связи в верхнем (реконструированном) слое при $\varepsilon_b = 0\%$ имеют сильную деформацию растяжения ($\bar{\delta} > 0\%$) для всех структур на поверхности Ge(111).
2. Наиболее деформированные связи в верхнем слое имеют место для структуры 5×5 , а наименее деформированные — для структуры $c(2 \times 8)$.
3. Деформации связей, вызванные влиянием поверхности, очень быстро затухают в глубь кристалла. Деформация связей во втором и третьем бислоях при $\varepsilon_b = 0\%$ уже близка к нулю. Таким образом, поверхности с разной структурой различаются деформацией связей лишь в верхнем слое.
4. При сжатии решетки кристалла в плоскости (111) атомные связи во втором и третьем слоях ожидаемо укорачиваются. При этом растянутые связи

в верхнем слое релаксируют, приближаясь к равновесной длине. Тем не менее связи в верхнем слое остаются растянутыми даже при $\varepsilon_b = -4\%$.

Плотность межатомных связей (n) в верхнем слое поверхности Ge(111)- 7×7 составляет $n \approx 0.25 \text{ \AA}^{-2}$ при $\varepsilon_b = 0\%$ и $n \approx 0.27 \text{ \AA}^{-2}$ при $\varepsilon_b = -4\%$, а в структуре 5×5 несколько меньше: $n \approx 0.24 \text{ \AA}^{-2}$ при $\varepsilon_b = 0\%$ и $n \approx 0.26 \text{ \AA}^{-2}$ при $\varepsilon_b = -4\%$ (см. таблицу). Это вызвано тем, что размер ячейки 5×5 меньше, чем ячейки 7×7 и, следовательно, плотность УВ на поверхности Ge(111)- 5×5 больше. Выше мы сравнили средние значения деформаций $\bar{\delta}$ по верхнему слою поверхности Ge(111) и нашли, что $\bar{\delta}_{5 \times 5} > \bar{\delta}_{7 \times 7}$. Это неравенство сохраняется также при учете разного количества связей на поверхностях со структурами 7×7 и 5×5 , а именно: $n_{5 \times 5} \bar{\delta}_{5 \times 5} > n_{7 \times 7} \bar{\delta}_{7 \times 7}$.

Сильно растянутые связи в верхнем атомном слое поверхности и почти недеформированные связи в нижележащих слоях при $\varepsilon_b = 0\%$ свидетельствуют о наличии значительного напряжения растяжения ($\sigma > 0$) поверхности. Ранее наличие напряжения растяжения на реконструированных поверхностях Ge(111) было установлено путем расчета зависимостей энергий γ этих поверхностей от двухосной деформации решетки Ge в плоскости (111) [8]. Было также показано, что наличие напряжений растяжения характерно для реконструированных поверхностей Si(111) [8, 24], что ожидаемо из-за близких химических свойств Ge и Si. Поскольку поверхности со структурой 5×5 имеют большую деформацию связей, чем поверхности со структурой 7×7 , они должны быть сильнее напряжены, т. е. $\sigma_{5 \times 5} > \sigma_{7 \times 7}$. И действительно, расчет тензоров напряжений это подтверждает [8, 24].

На рис. 3 приведены зависимости $\bar{\delta}(\varepsilon_b)$ для отдельных групп связей верхнего атомного слоя поверхности Ge(111) с различной структурой (1-го бислоя, адатомов и димеров), рассчитанные с использованием LDA для корреляционно-обменного функционала. Эти данные дают детальное представление о том, как распределены деформации связей в реконструированном слое. Из данных, представленных на рис. 3, можно сделать следующие выводы.

1. Наиболее деформированные связи обусловлены адатомами на поверхности Ge(111), следом идут связи в димерах, а затем связи в 1-м бислое.

2. Связи в 1-м бислое поверхности Ge(111) со структурой $c(2 \times 8)$ заметно менее деформированы, чем эти связи на поверхностях со структурами 7×7 и 5×5 . Это объясняется отсутствием димеров в со-

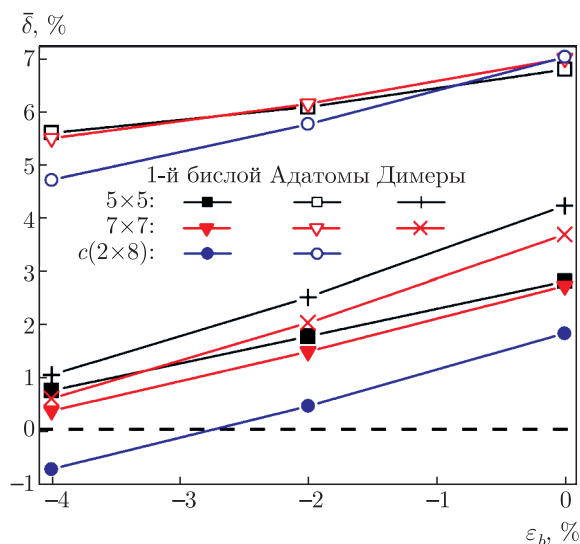


Рис. 3. (В цвете онлайн) Зависимости средней деформации длин межатомных связей ($\bar{\delta}$) в верхнем атомном слое поверхностей Ge(111) с различной структурой от двухосной деформации (ε_b) решетки Ge в плоскости (111)

ставе структуры $c(2 \times 8)$, вызывающих дополнительное растяжение связей в 1-м бислое поверхностей со структурами 7×7 и 5×5 .

3. Связи в димерах в структуре 5×5 в среднем сильнее деформированы, чем в структуре 7×7 . Это вызвано тем, что связи в димерах, расположенных посередине между УВ структуры 7×7 (рис. 1б), менее деформированы, чем связи в димерах, расположенных вблизи УВ. Следует отметить, что в структуре 5×5 все димеры расположены вблизи УВ.

4. Изменения деформаций связей 1-го бислоя и адатомов при изменении двухосной деформации решетки Ge(111) тесно связаны. Так, быстрое изменение деформаций связей, ведущих к адатомам в структуре $c(2 \times 8)$, соответствует быстрому изменению деформаций связей в 1-м бислое этой структуры. Аналогично, медленное изменение деформаций связей, ведущих к адатомам в структурах 7×7 и 5×5 , соответствует медленному изменению деформаций связей в 1-х бислоях этих структур. Следовательно, изменение деформации решетки Ge(111) в случае структур 7×7 и 5×5 отражается в основном на деформации связей в димерах.

Исходя из изложенного выше, можно утверждать, что более высокая деформация связей верхнего слоя поверхности Ge(111)- 5×5 по сравнению с этими связями в структуре 7×7 (см. рис. 2) вызвана большей деформацией связей в димерах в структуре 5×5 . Динамика изменения деформаций связей в

верхних слоях структур 7×7 и 5×5 при изменении двухосной деформации решетки (см. рис. 2) связана в основном с релаксацией связей в димерах при сжатии решетки Ge в плоскости (111).

В работе [25] было проведено исследование спектра комбинационного рассеяния света на оптических фонах широких трехслойных островков Ge(111)- 7×7 , образующихся на начальной стадии формирования СС Ge/Si(111). На основе анализа сдвига частот фононов был сделан вывод, что деформация островков значительно меньше ожидаемых 4%. В работе была высказана гипотеза, что это вызвано реконструкцией 7×7 -поверхности островков германия. Результаты, полученные в нашей работе, подтверждают это предположение: растянутые связи первого слоя поверхности Ge(111)- 7×7 при деформации $\varepsilon_b = -4\%$ существенно релаксируют, что должно приводить к меньшему сдвигу частот.

4. ВЫВОДЫ

С помощью расчетов на основе DFT исследована деформация межатомных связей в верхних атомных слоях поверхности Ge(111) со структурами $c(2 \times 8)$, 7×7 и 5×5 . Получена детальная информация о распределении деформаций связей в ячейках структур на поверхности и в более глубоких слоях. Найдено, что релаксация связей в реконструированных слоях поверхности Ge(111) со структурами 7×7 и 5×5 при сжатии решетки происходит существенно иначе, нежели это описано в работах [11, 12], а именно:

1. Атомные связи в верхнем слое поверхности Ge(111) со структурами 7×7 и 5×5 являются растянутыми при всех рассмотренных деформациях решетки ($\varepsilon_b = -4, \dots, 0\%$), а не сжатыми, как это можно было бы ожидать для Ge/Si(111).

2. Угловые вакансии в структурах 7×7 и 5×5 не имеют прямого отношения к релаксации поверхности Ge(111) при сжатии решетки. Релаксация при сжатии решетки происходит в основном посредством уменьшения деформации растянутых связей в димерах, расположенных по периметрам половинок ячеек 7×7 и 5×5 .

3. Атомные связи на поверхности Ge(111) со структурой 5×5 являются в среднем более деформированными, чем со структурой 7×7 . Поскольку при этом тензор напряжений для поверхности со структурой 5×5 больше, чем для поверхности со структурой 7×7 , релаксации напряжений при

изменении структуры Ge(111) от 7×7 к 5×5 не происходит.

Благодарности. Авторы выражают благодарность А. Б. Талочкину и Д. И. Роголо за плодотворное обсуждение задачи и информационно-вычислительному центру НГУ за предоставление доступа к вычислительным ресурсам кластера.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. A. Shklyaev and A. V. Latyshev, Appl. Surf. Sci. **465**, 10 (2019).
2. A. A. Shklyaev and A. V. Latyshev, Sci. Rep. **10**, 13759 (2020).
3. Ch. Ishii and Y. Shigeta, Thin Solid Films **709**, 138007 (2020).
4. S. A. Teys, Appl. Surf. Sci. **392**, 1017 (2017).
5. R. Pillarisetty, Nature **479**, 324 (2011).
6. O. P. Pchelyakov, A. V. Dvurechensky, A. V. Latyshev et al., Semicond. Sci. Technol. **26**, 014027 (2011).
7. S. Teys, A. Talochkin, and B. Olshanetsky, J. Cryst. Growth **311**, 3898 (2009).
8. R. Zhachuk, S. Teys, and J. Coutinho, J. Chem. Phys. **138**, 224702 (2013).
9. K. Takayanagi, Y. Tanishiro, and M. Takahashi, Surf. Sci. **164**, 367 (1985).
10. G.-X. Qian and D. J. Chadi, J. Vac. Sci. Tech. B **4**, 1079 (1986).
11. Е. М. Труханов, С. А. Тийс, Письма в ЖТФ **45**, 28 (2019).
12. С. А. Тийс, Е. М. Труханов, А. В. Колесников, Изв. РАН, сер. Физическая **84**, 1331 (2020).
13. Ю. Б. Болховитянов, О. П. Пчеляков, С. И. Чикичев, УФН **171**, 689 (2001).
14. R. D. Meade and D. Vanderbilt, Phys. Rev. Lett. **63**, 1404 (1989).
15. J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale et al., J. Phys.: Condens. Matter **14**, 2745 (2002).
16. J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).

17. N. Troullier and J. L. Martins, Phys. Rev. B **43**, 1993 (1991).
18. <https://departments.icmab.es/leem/SIESTA/MATERIAL/Databases/Pseudopotentials/periodic-table-intro.html>.
19. R. A. Zhachuk and A. A. Shklyaeв, Appl. Surf. Sci. **494**, 46 (2019).
20. R. A. Zhachuk and J. Coutinho, Appl. Surf. Sci. **533**, 147507 (2020).
21. J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka et al., Phys. Rev. Lett. **100**, 136406 (2008).
22. R. S. Becker, B. S. Swartzentruber, J. S. Vickers et al., Phys. Rev. B **39**, 1633 (1989).
23. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
24. D. Vanderbilt, Phys. Rev. Lett. **59**, 1456 (1987).
25. А. Б. Талочкин, С. А. Тийс, Письма в ЖЭТФ **75**, 314 (2002).