

Моделирование процесса формирования нанопроводов Ir на поверхности Ge(001)

А. Г. Сыромятников, А. М. Салецкий, А. Л. Клавсюк¹⁾

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 27 июня 2024 г.

После переработки 22 июля 2024 г.

Принята к публикации 22 июля 2024 г.

Впервые формирование нанопроводов иридия на поверхности Ge(001) было исследовано с использованием теории функционала плотности и кинетического метода Монте-Карло. Выявлено, что адатомы иридия погружаются в поверхностный слой, в котором и происходит их диффузия. Были выявлены основные диффузионные события, определяющие формирование атомных проводов и их форму. Обнаружена анизотропия диффузии атома иридия в поверхностном слое Ge(001). Выявлено, что отталкивание между атомом иридия и димером иридия приводит к формированию нанопроводов, состоящих из димеров, расположенных через один атомный ряд. Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными.

DOI: 10.31857/S0370274X24080192, EDN: AJJZVF

Развитие технологий создания металлических атомных проводов и изучение их свойств в последнее время стало одним из приоритетных направлений фундаментальных и прикладных исследований [1–3]. Привлекательность атомных проводов связана с их свойствами, к которым можно отнести: квантовую проводимость [1], “краевые” электронные состояния [4], волны спиновой и электронной плотности [5], гигантский эффект Рашбы [6]. Поэтому изучение условий формирования, упорядочения и стабильности атомных проводов является сегодня одной из актуальных задач.

Существует множество способов получения атомных проводов [2, 7–10]. Однако для промышленного производства электронных устройств наиболее подходящим способом создания металлических атомных проводов на различных поверхностях является их эпитаксиальный рост. Ранее было продемонстрировано, что таким образом можно получить упорядоченные и однородные по размерам атомные провода с высокой плотностью [2, 8–15]. Существует два эффективных способа формирования атомных проводов: использование ступенчатых металлических поверхностей [2] и поверхностей полупроводников, обладающих низкими индексами Миллера [2, 8–10]. Первым способом атомные провода формируются при низких концентрациях и в узком интервале температур, а вторым — формирование проводов возможно и при больших концентрациях, и в широком

интервале температур [2]. Поэтому предпочтительным является второй способ. Например, ранее было показано, что такие металлы, как Na [11], Au [12, 13], Pt [14, 15] хорошо формируют атомные провода на поверхности Ge(001).

Среди множества теоретических подходов исследования механизма роста атомных проводов можно выделить компьютерное моделирование, которое в последнее время стало одним из важных направлений современной физики [1, 2]. Для моделирования формирования проводов обычно используют следующий протокол: сначала рассчитывают базу данных энергетических барьеров для всех событий, входящих в модель, далее с использованием кинетического метода Монте-Карло моделируют процесс самоорганизации атомных проводов. Подобным образом наиболее широко проводились исследования процессов формирования атомных проводов на металлических ступенчатых поверхностях [2]. Примеров, в которых бы применялся кинетический метод Монте-Карло для исследования процессов самоорганизации атомных проводов на поверхностях полупроводников с низкими индексами Миллера, нами в литературе найдено не было. В большинстве работ в основном исследуются структурные и электронные свойства атомных проводов на поверхности полупроводников в рамках теории функционала плотности [2, 3].

Главной целью данной работы является исследование процесса формирования нанопроводов на поверхности полупроводников. В качестве исследуемой системы были выбраны нанопровода иридия на по-

¹⁾e-mail: klavsyuk@physics.msu.ru

верхности Ge(100), формирование которых было ранее показано экспериментально [9, 10].

Прежде чем перейти к описанию методов и параметров моделирования, которые были использованы, необходимо описать, при каких условиях в эксперименте формируются нанопровода иридия на поверхности Ge(100). В эксперименте [10, 16] на поверхность германия, которая состояла из нескольких широких террас, напылялось при комнатной температуре 0.1–0.3 монослоя иридия. Далее образец отжигался при температуре 500–650 К. Длина нанопроводов и их свойства определялась уже при температуре 77 К.

Стоит отметить, что кристалл германия имеет алмазоподобную решетку, а его поверхность (001) имеет тенденцию к реконструкции [17]. Это приводит к формированию на ней параллельных рядов димеров из атомов германия в направлении, обозначенном на рис. 1 синими линиями. Под поверхностью

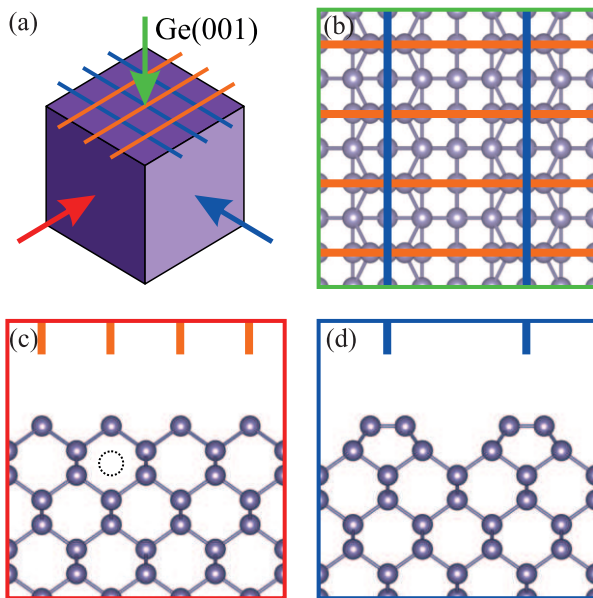


Рис. 1. (Цветной онлайн) Поверхностный слой кристалла германия, стереометрический вид (а) и виды сверху (b), сбоку (с) и спереди (d). Цвет стрелки совпадает с цветом рамки для выбранного направления. Пунктирным кругом на (с) отмечено возможное место для движения погруженного атома

(001) есть два взаимно перпендикулярных направления, вдоль которых в приповерхностных слоях есть место для движения погруженных атомов. Эти направления отмечены на рис. 1 оранжевыми и синими линиями. Слой, в котором возможно движение погруженных атомов отмечен на рис. 1с пунктирным кругом.

Для исследования формирования нанопроводов и их эволюции был использован кинетический метод Монте-Карло. Его основные положения звучат так: одновременно может происходить только одно событие, а частоты событий определяются энергетическими барьерами. Энергетические барьеры для Ir/Ge(100) были рассчитаны в рамках теории функционала электронной плотности с помощью программного пакета Vienna Ab initio Simulating Package (VASP) [18–22]. Использовались обобщенное градиентное приближение (GGA) и обменно-корреляционный функционал PBE [23]. Расчетная суперячейка содержала 161 атом. При вычислении полной энергии системы проводилось интегрирование в импульсном пространстве по сетке k -точек $3 \times 3 \times 1$, сгенерированной по схеме [24]. Положения атомов оптимизировались с помощью реализованной в VASP молекулярной динамики. Силы, действующие на атомы, вычислялись в скалярно-релятивистском приближении. Оптимизация проводилась до тех пор, пока силы не становились меньше $0.01 \text{ эВ/\text{Å}}$. Для нахождения энергетических барьеров был применен метод упругой ленты. Аналогичная методика для вычислений нами была использована и в других работах [16–27]. Параметры численного эксперимента, такие как поток напыляемых атомов, доза, температура, были взяты из экспериментальных работ [10, 16]. Поток напыляемых атомов иридия был выбран равным 0.2 атома в секунду. Напыление велось при комнатной температуре до заранее определенной дозы атомов иридия, после чего включался отжиг при температуре 500 К.

После того, как энергетические барьеры были найдены, частоты атомных процессов были определены из уравнения Аррениуса, а предэкспоненциальный множитель был положен равным 10^{12} Гц [28, 29]. Размеры поверхности образца были выбраны $20 \times 20 \text{ нм}$. Наиболее значимые события в нашей модели показаны на рис. 2. К ним относятся: 1 – движение адатома Ir по чистой поверхности, 2–6 – движение в одном ряду с нанопроводом Ir одиночной ширины, 7–9 – движение в соседнем ряду с таким нанопроводом, 10–14 – движение в одном ряду с нанопроводом Ir двойной ширины, 15–17 – движение в соседнем ряду с таким нанопроводом, 18 – прыжок в направлении медленной диффузии. Величины энергетических барьеров для этих событий приведены в табл. 1.

В целях ускорения работы алгоритма частоты низкобарьерных событий повышались со временем, что позволяло чаще происходить событиям с высоким энергетическим барьером [30, 31].

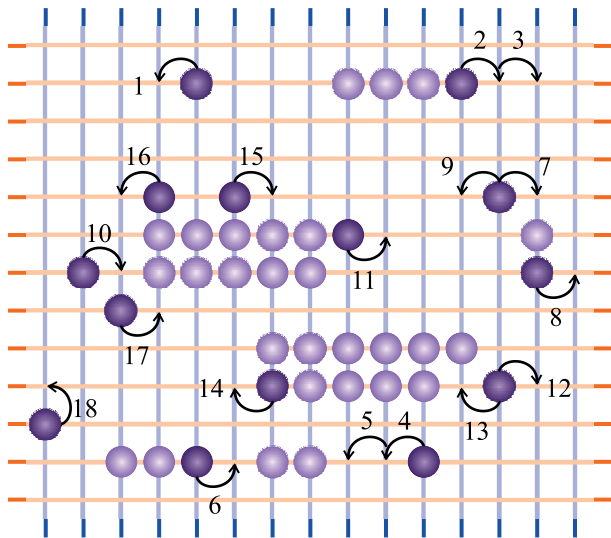


Рис. 2. (Цветной онлайн) Различные события, возможные в предложенной модели. Величины диффузионных барьеров для пробного атома (темные круги) в имеющемся окружении (светлые круги) даны в табл. 1

Таблица 1. Энергетические барьеры, показанные на рис. 2 для Ir/Ge(100). Номер барьера совпадает с нумерацией на рисунке. Значения даны в эВ

ΔE_1	0.68	ΔE_{11}	1.53
ΔE_2	0.92	ΔE_{12}	1.29
ΔE_3	0.68	ΔE_{13}	0.30
ΔE_4	0.68	ΔE_{14}	2.02
ΔE_5	0.44	ΔE_{15}	0.48
ΔE_6	0.70	ΔE_{16}	0.48
ΔE_7	0.54	ΔE_{17}	2.68
ΔE_8	1.17	ΔE_{18}	1.45
ΔE_9	1.29		
ΔE_{10}	0.44		

Обсудим сначала взаимодействие атомов иридия на поверхности Ge(100). Для этого нами в рамках теории функционала плотности были рассчитаны энергии разных конфигураций с одним, двумя и более атомами иридия на поверхности Ge(100). Было установлено, что при расположении атома на поверхности он сразу же погружается в поверхностный слой, как это показано на рис. 3. Погружение атома иридия происходит вследствие взаимодействия с поверхностью, т.е. без преодоления энергетического барьера. Для одиночного атома наиболее энергетически выгодно находиться под поверхностным димером. Стоит отметить, что нахождение атома иридия на поверхности между димерами германия энергетически невыгодно. Если атом иридия преодолеет барьер, равный 0.54 эВ, то из этого положения он погрузится под поверхностный димер германия.

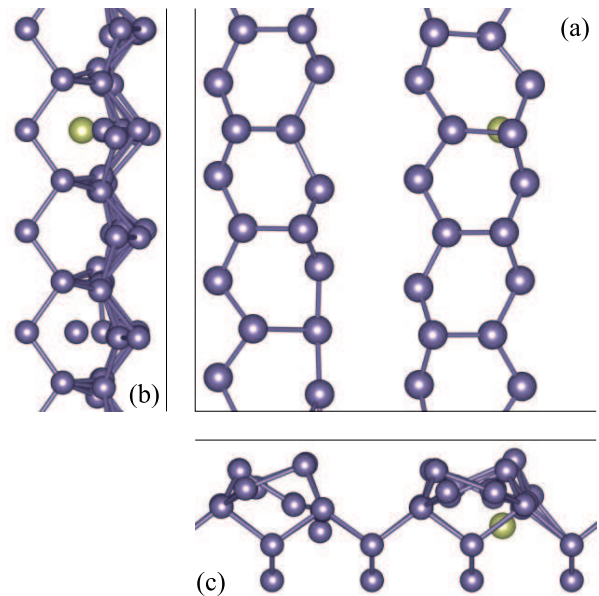


Рис. 3. (Цветной онлайн) Энергетически выгодное положение атома иридия в поверхностном слое германия, вид сверху (а), сбоку (b) и спереди (c)

Для обратного перехода энергетический барьер равен 2.02 эВ. Оказавшись в поверхностном слое, атомы иридия могут двигаться либо внутри пор вдоль ориентации поверхностных димеров (см. рис. 1c), либо перпендикулярно ориентации поверхностных димеров (см. рис. 1d). Для прыжка вдоль поверхностных димеров атом должен преодолеть энергетический барьер, равный 0.68 эВ, а в перпендикулярном направлении энергетический барьер, равный 1.45 эВ. Таким образом, атомы иридия в поверхностном слое германия преимущественно будут двигаться вдоль одного направления, которое отмечено оранжевыми линиями на рис. 1a и b.

Сравнение энергий конфигураций с двумя атомами иридия в поверхностном слое указывает на то, что конфигурация с димером иридия обладает наименьшей энергией. Димер иридия ориентирован вдоль направления, указанного синей линией на рис. 1a и b. Димеры иридия в поверхностном слое легко формируются, поскольку находящемуся рядом атому иридия для формирования димера необходимо преодолеть энергетический барьер равный 0.54 эВ (событие 7 на рис. 2). В дальнейшем димеры иридия являются центрами роста. Их распад маловероятен при комнатной температуре. Однако при температурах отжига 500–650 К он возможен, поскольку для распада димера одному из атомов необходимо сначала преодолеть энергетический барьер равный 1.17 эВ (событие 8 на рис. 2) и далее 1.29 эВ (событие

9 на рис. 2). Анализ конфигураций с тремя атомами иридия показал, что энергетически выгоднее атому иридия присоединиться к сформированному димеру (или нанопроводу) со стороны поверхностных димеров через атомный ряд. Для этого случая энергетический барьер для присоединения атома иридия равен 0.44 эВ (событие 10 на рис. 2) и энергетический барьер для отсоединения атома иридия от нанопровода равен 1.53 эВ (событие 11 на рис. 2). Присоединение атома иридия к димеру или нанопроводу с другого направления (событие 17 на рис. 2) маловероятно, поскольку необходимо преодолеть большой энергетический барьер (2.68 эВ). Таким образом, атом и димер иридия отталкиваются друг от друга.

Из анализа диффузионных событий и взаимодействия между атомами иридия можно сделать два вывода. Во-первых, для атома иридия в поверхностном слое Ge(001) существует направление медленной и быстрой диффузии, которые отмечены синей и оранжевой линиями соответственно на рис. 1 и 2. Во-вторых, атом и димер иридия, расположенные на расстоянии ближайших соседей, отталкиваются.

Принимая во внимание эти два факта, можно предположить, что при низкой концентрации будет происходить формирование нанопроводов шириной в два атома через один атомный ряд. Структурным элементом нанопроводов или компактных структур будут являться димеры, ориентация которых будет такой же, как и у поверхностных димеров германия. Кроме того, структурные элементы из-за отталкивания между собой будут располагаться на расстоянии 0.8 нм друг от друга. Результаты моделирования, показанные на рис. 4, подтверждают вышесказанное предположение. На начальной стадии после напыления формируются малые компактные структуры (см. рис. 4а). Распределение длин структур на начальной стадии показано линией на рис. 5. Оно имеет максимальное значение для димера иридия, и с ростом длины одномерной структуры функция распределения убывает. Стоит отметить, что такие параметры, как количество центров роста, ширина террас, количество напыляемых атомов, не влияют на вид функции распределения по длинам на этом этапе.

В большинстве случаев нанопровода на поверхности полупроводников получаются при отжиге при температуре значительно выше комнатной. Далее образцы охлаждают до низких температур, т.е. систему “замораживают”, чтобы сделать изображения сканирующим туннельным микроскопом. Рассмотрим более подробно процесс перехода из одного состояния в другое при отжиге. При комнатной температуре

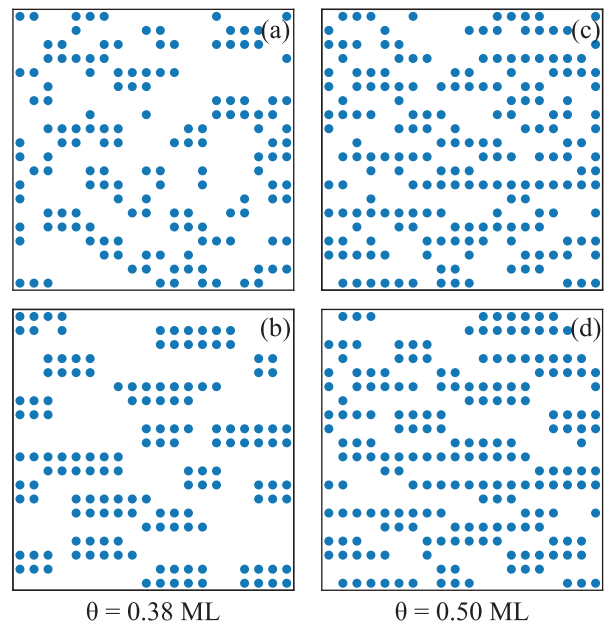


Рис. 4. (Цветной онлайн) Мгновенные снимки нанопроводов Ir на поверхности Ge(100) до отжига (верхний ряд – (a), (c)) и после отжига (нижний ряд – (b), (d)) для различного количества осажденных атомов Ir θ . (Слева – (a), (b)) $\theta = 0.38$ монослоя атомов Ir, (справа – (c), (d)) $\theta = 0.5$ монослоя атомов Ir. Ориентация поверхности аналогична рис. 2

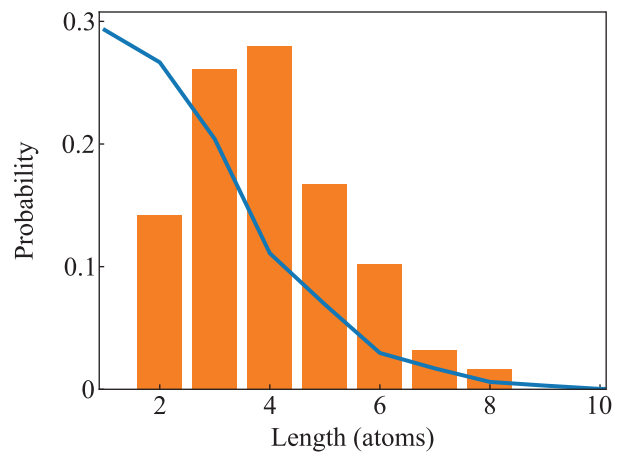


Рис. 5. (Цветной онлайн) Распределения длин нанопроводов до отжига (линия) и после отжига (гистограмма)

реализуется режим медленной диффузии, поскольку большинство энергетических барьеров имеют большие значения (см. табл. 1). Как следствие, преимущественно будут двигаться одиночные атомы иридия. Распад малых компактных кластеров маловероятен. При высокой температуре 500–650 К (режим отжига) становятся возможными события, значения энергетических барьеров которых порядка 1 эВ. Кро-

ме того, компактные длинные структуры будут более стабильными в отличие от некомпактных малых структур. В первую очередь это связано с энергетическими барьерами событий 14 и 8 (см. рис. 2), которые равны 2.02 и 1.17 эВ соответственно. Во вторую очередь это связано с тем, что среднее время жизни коротких нанопроводов значительно меньше, чем длинных [32]. Поэтому при отжиге некомпактные малые структуры будут быстро распадаться, и количество некомпактных малых структур будет уменьшаться. Длина нанопроводов в это время будет увеличиваться за их счет. Как следствие, в распределении длин нанопроводов появляется максимум (см. рис. 5). На этом этапе при малых концентрациях положение максимума зависит от таких параметров, как ширина террас, количество напыляемых атомов. Из-за больших значений энергии связи и, как следствие, среднего времени жизни нанопроводов за время проведения эксперимента, термодинамически равновесное состояние достигнуто не будет. Нанопровода иридия на поверхности Ge(001) останутся в метастабильном состоянии для которого характерно распределение по длинам с ярко выраженным максимумом [33].

Отдельного внимания заслуживает зависимость морфологии поверхности от количества осажденных атомов иридия θ . Мгновенные снимки поверхности при различном количестве осажденных атомов иридия $\theta = 0.38$ и $\theta = 0.50$ монослоя показаны на рис. 4. При $\theta = 0.38$ монослоя формируются преимущественно линейные нанопровода (см. рис. 4b). При количестве осажденных атомов $\theta = 0.50$ монослоя происходит как формирование линейных нанопроводов, так и объединение нанопроводов, расположенных на соседних рядах (см. рис. 4d).

Распределение по длинам формирующихся нанопроводов при малых θ имеет ярко выраженный пик, как было отмечено выше. Подобный его вид сохраняется вплоть до порога перколяции, когда отдельные нанопровода большой длины, неспособные к распаду или диффузии, начинают объединяться за счет адсорбирующихся в промежутки атомов иридия. Зависимость средней длины нанопровода монотонно растет с увеличением θ , достигая размеров поверхности (террас) с достижением порога перколяции.

С помощью теории функционала плотности и кинетического метода Монте-Карло впервые был смоделирован процесс роста металлических нанопроводов на полупроводниковой поверхности. В качестве исследуемого объекта был выбран иридий на поверхности Ge(001). Исследование взаимодействия атомов иридия с поверхностью Ge(001) показало, что атомы

иридия при расположении их на поверхности сразу же погружаются в поверхностный слой, и наиболее энергетически выгодным является положение под поверхностным димером. Установлено, что движение атомов иридия в поверхностном слое преимущественно происходит вдоль направления ориентации поверхностных димеров германия. Кроме того, были выявлены основные диффузионные события, ответственные за формирование нанопроводов. Нанопровода состоят из димеров иридия, которые находятся на расстоянии 0.8 нм друг от друга и располагаются вдоль направления ориентации поверхностных димеров, что хорошо согласуется с экспериментальными данными [10].

Финансирование работы. При выполнении работы были использованы вычислительные ресурсы Научно-исследовательского вычислительного центра Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова (НИВЦ МГУ). Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант # 21-72-20034).

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. A. L. Klavsyuk and A. M. Saletsky, *Usp. Fiz. Nauk* **185**, 1009 (2015).
2. A. G. Syromyatnikov, S. V. Kolesnikov, A. M. Saletsky, and A. L. Klavsyuk, *Usp. Fiz. Nauk* **191**, 705 (2021).
3. D. E. P. Vanpoucke, *J. Phys.: Condens. Matter* **26**, 133001 (2014).
4. J. N. Crain and D. T. Pierce, *Science* **307**, 703 (2005).
5. S. C. Erwin and F. Himpsel, *Nat. Commun.* **1**, 58 (2010).
6. J. Park, S. W. Jung, M.-C. Jung, H. Yamane, N. Kosugi, and H. W. Yeom, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 036801 (2013).
7. S. Fölsch, P. Hyldgaard, R. Koch, and K. H. Ploog, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 056803 (2004).
8. P. Ferstl, L. Hammer, C. Sobel, M. Gubo, K. Heinz, M. A. Schneider, F. Mittendorfer, and J. Redinger, *Phys. Rev. Lett.* **117**, 046101 (2016).
9. N. Kabanov, R. Heimbuch, H. Zandvliet, A. Saletsky, and A. Klavsyuk, *Appl. Surf. Sci.* **404**, 12 (2017).
10. T. F. Mocking, P. Bampoulis, N. Oncel, B. Poelsema, and H. J. W. Zandvliet, *Nat. Commun.* **4**, 2387 (2013).
11. W. Ernst, K.-L. Jonas, V. von Oeynhausen, C. Tegenkamp, and H. Pfnür, *Phys. Rev. B* **68**, 205303 (2003).
12. J. Wang, M. Li, and E. I. Altman, *Phys. Rev. B* **70**, 233312 (2004).
13. J. Tonhäuser, E. Atiawotse, U. Kürpick, and R. Matzdorf, *Surf. Sci.* **720**, 122053 (2022).
14. O. Gurlu, O. A. O. Adam, H. J. W. Zandvliet, and B. Poelsema, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 4610 (2003).

15. A. van Houselt, T. Gnielka, J.M. Aan de Brugh, N. Oncel, D. Kockmann, R. Heid, K.-P. Bohnen, B. Poelsema, and H.J.W. Zandvliet, *Surf. Sci.* **602**, 1731 (2008).
16. N.S. Kabanov, R. Heimbuch, H.J.W. Zandvliet, A.M. Saletsky, and A.L. Klavsyuk, *Appl. Surf. Sci.* **404**, 12 (2017).
17. H.J.W. Zandvliet, *Phys. Rep.* **388**, 1 (2003).
18. G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **47**, 558 (1993).
19. G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **49**, 14251 (1994).
20. G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
21. G. Kresse and J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **6**, 15 (1996).
22. G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
23. J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
24. H. Monkhorst and J. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
25. M. Tsvetanova, A.G. Syromyatnikov, H.J. Zandvliet, A.L. Klavsyuk, and K. Sotthewes, *Appl. Surf. Sci.* **594**, 153364 (2022).
26. Özlem Kap, N. Kabanov, M. Tsvetanova, C. Varlikli, A.L. Klavsyuk, H.J.W. Zandvliet, and K. Sotthewes, *J. Phys. Chem. C* **124**, 11977 (2020).
27. M. Tsvetanova, A.G. Syromyatnikov, T. van der Meer, A. van Houselt, H.J.W. Zandvliet, A.L. Klavsyuk, and K. Sotthewes, *Langmuir* **38**, 10202 (2022).
28. K.A. Fichthorn and W.H. Weinberg, *J. Chem. Phys.* **95**, 1090 (1991).
29. K. Bromann, H. Brune, H. Röder, and K. Kern, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 677 (1995).
30. A. Chatterjee and A.F. Voter, *J. Chem. Phys.* **132**, 194101 (2010).
31. Д. Френкель, Б. Смит, *Принципы компьютерного моделирования молекулярных систем*, Научный мир, М. (2013).
32. A.G. Syromyatnikov, A.M. Saletsky, and A.L. Klavsyuk, *Surf. Sci.* **693**, 121528 (2020).
33. А. Г. Сыромятников, А. М. Салецкий, А. Л. Клавсюк, *Письма в ЖЭТФ* **110**, 331 (2019).