

АДСОРБЦИЯ Ge НА W(100): РАСЧЕТ

Ю.А. Кузнецов, М.Н. Лапушкин

ФГБУН «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук»
194021, Россия, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

lapushkin@ms.ioffe.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.465

Аннотация: Впервые проведен расчет адсорбции атомов германия на поверхности грани (100) вольфрама методом функционала плотности. Подложка вольфрама была выполнена как 2D-слой. 2D-слой W моделировался суперъячейкой $W(100) 2 \times 2 \times 2$. Расчет электронной плотности состояния и энергии адсорбции атома Ge проводился для трех мест адсорбции атома Ge : в ямочной позиции, в мостиковой позиции между поверхностными атомами W и над поверхностным атомом W . Один атом Ge приходился на 8 поверхностных атомов W . Наиболее предпочтительно адсорбция атома германия в ямочной позиции. Энергия адсорбции составляет значительную величину: 6,38 эВ. Адсорбция атомов Ge приводит к незначительной реконструкции поверхности W : максимальный сдвиг атомов W не превышает 0,15 Å. Валентная зона 2D-слоя $W(100)$ сформирована в основном $W 5d$ электронами, с незначительным вкладом $W 6s$ электронов. Зона Ge образована $Ge 4p$ и $Ge 4s$ электронами.

Ключевые слова: адсорбция, электронная структура, интерфейс, германий, вольфрам.

1. Введение

Проведение исследований структуры и электронных свойств интерфейсов металл/полупроводник вызвано как с технологическими, так и фундаментальными причинами [1-4]. Это вызвано тем, что необходимо понять фундаментальный механизм формирования интерфейса металл-полупроводник. С другой стороны, происходит все больше исследований по напылению полупроводников на металлические поверхности. Поэтому возрастает интерес к исследованиям адсорбции атомов полупроводниковых элементов на металлические подложки, которая влияет на структуру и электронный характер адсорбата-подложки система. Исследованию адсорбции атомов Ge [5-8] на металлических подложках уделяется значительно меньшее внимание по сравнению с исследованиями адсорбции кремния на металлических подложках [9-12]. Следует отметить, что образование силицидов металлов происходит при комнатных температурах, а германидов металлов при более высоких температурах.

Целью данной работы было рассчитать электронную структуру адсорбированного Ge на поверхности 2D-слоя $W(100)$ и энергию связи атомов Ge , что позволит определить предпочтительные места адсорбции атомов Ge на поверхности W . Результаты работы позволят лучше понять процессы электронно-стимулированной десорбции атомов с поверхности германия напыленного на вольфрамовую подложку, например, [13] и является частью цикла работ [14-15], связанных с расчетами поверхностей исследуемых методом электронно-стимулированной десорбции.

2. Методический раздел

Наши расчеты из первых принципов выполняются в рамках теории функционала плотности (DFT – density functional theory), реализованной в пакете QUANTUM ESPRESSO [16] с использованием обменно-корреляционного функционала с учетом обобщенных градиентных приближений (GGA – generalized gradient approximation) [17] в форме Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [17]. Влияние ионных остовов учитывалось через сохраняющий норму псевдопотенциал [18]. Суперъячейка (100) $2 \times 2 \times 2$ была изготовлена с использованием графической программы с открытым исходным кодом BURAI-1.3 [19]. Вакуумный зазор между 2D-слоями был 18 \AA , чтобы избежать влияния паразитных электрических полей. Ограничение кинетической энергии и ограничение плотности заряда были выбраны 55 Ry и 550 Ry. Использована гамма-центрированная сетка по k -точкам $4 \times 4 \times 1$ для всех 2D-систем в этой статье. Сходимость составила $1 \cdot 10^{-6}$ Ry. W имеет кубическую структуру с постоянной решетки $3,19 \text{ \AA}$. Один атом Ge приходится на 8 поверхностных атомов вольфрама (см. рис. 1). Суперъячейка состоит из четырех 2D-слоев вольфрама. Релаксации подвергались верхняя половина суперъячейки атомов вольфрама. Положение нижней половины суперъячейки атомов W было зафиксировано, что было сделано для моделирования объема вольфрама. Стадия релаксации параметров ячейки суперъячейки длится до достижения давления менее 0,5 кбар.

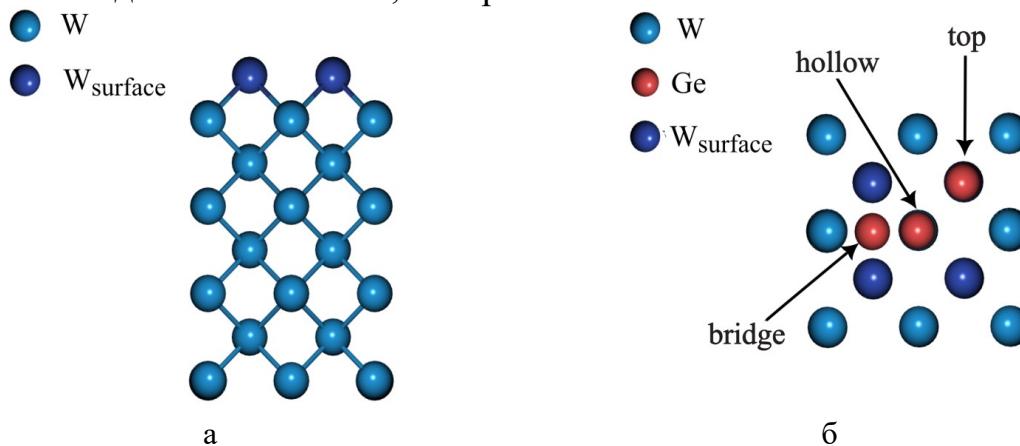


Рис. 1. 2D-слой W (а). Положение адатомов Ge на 2D-слое W : вид сверху (б). Синий шар - атом W , тёмно-синий шар – поверхностный атом W , красный шар – атом Ge . Показано положение атомов Ge на поверхности вольфрама в трех позициях: ямочной (hollow), мостиковой (bridge) и над поверхностным атомом вольфрама (top).

3. Результаты и обсуждение

Была рассчитана энергия адсорбции E_{ads} атомов Ge на поверхности вольфрама в трех позициях (см. рис. 1): ямочной (hollow), мостиковой (bridge) и над поверхностным атомом вольфрама (top)

$$E_{ads} = -(E_{Ge/W} - E_W - E_{Ge}), \quad (1)$$

где $E_{Ge/W}$ и E_W – полные энергии поверхности с адсорбированным Ge и без него, E_{Ge} – полная энергия атома Ge . Значения энергии адсорбции атомов Ge и расстояния между плоскостью, образованной центрами поверхностных атомов W , и положением адсорбированного атома Ge приведены в Таблице 1. Наиболее предпочтительной является адсорбция в мостиковой позиции.

Таблица 1. Энергия адсорбции атома германия и расстояние между уровнем поверхностных атомов вольфрама и плоскостью адсорбированных атомов.

Позиция	E_{ads} , эВ	h , Å
hollow	6,38	1,25
top	3,96	1,50
bridge	4,89	1,84

В результате расчета получены большие значения энергии адсорбции атома германия на поверхности W . Так как нам неизвестно значение энергии адсорбции из литературных источников, то мы провели расчет энергии адсорбции атомов Ge в ямочной позиции для адсорбции атомов Ge на Ru равному 5,09 эВ и сравнили его с известным значением 4,72 эВ [20], полученным при расчете в программе Vienna ab initio simulation package (VASP). Это может указывать на немного завышенные значения, полученные в результате расчета программой Quantum Espresso. Также можно сравнить экспериментальное значение энергии адсорбции, полученное с помощью термодесорбционной спектроскопии, атомов кремния на W равное 6,1 эВ [12]. Поэтому мы считаем полученное значение энергии адсорбции, равное 6,38 эВ, разумным. Большое значение E_{ads} для адсорбции Ge в ямочной позиции связано с тем, что атом связан с 4 атомами W , а не с 1 или 2 атомами W в других адсорбционных местах.

Наблюдается незначительная реконструкция поверхности W , вызванная адсорбцией атомов Ge , вызванная взаимодействием валентных электронов адсорбционной системы. Поверхностные атомы W , выделенные тёмно-синий цветом на рис. 1 б, сдвигаются вниз на 0,15Å, и имеют сдвиг от атома Ge на расстояние 0,0058Å по сравнению чистой поверхностью W , что и приводит к большому значению E_{ads} , за счет взаимодействия атома Ge с четырьмя поверхностными атомами W .

Результаты расчета плотности состояний (DOS) чистой поверхности $2D$ -слоя W и с адсорбированным германием представлены на рис. 2. На рис. 2 а -в представлена полная плотность состояний $2D$ -слоя W , а также плотность состояний в поверхностном слое и приповерхностном слое. Валентная зона W сформирована $W 5d$ и $W 6s$ состояниями с преобладающим вкладом $W 5d$ состояний.

Для поверхностного слоя (см. рис. 2 а) характерна зона, обладающая четырьмя выделяющимися пиками, что совпадает результатами [21] и являются поверхностными состояниями и поверхностными резонансами,

которые должны принимать участие в формировании адсорбционных связей. Вид полной плотности состояний для приповерхностного слоя приближается к виду валентной зоны в объеме W .

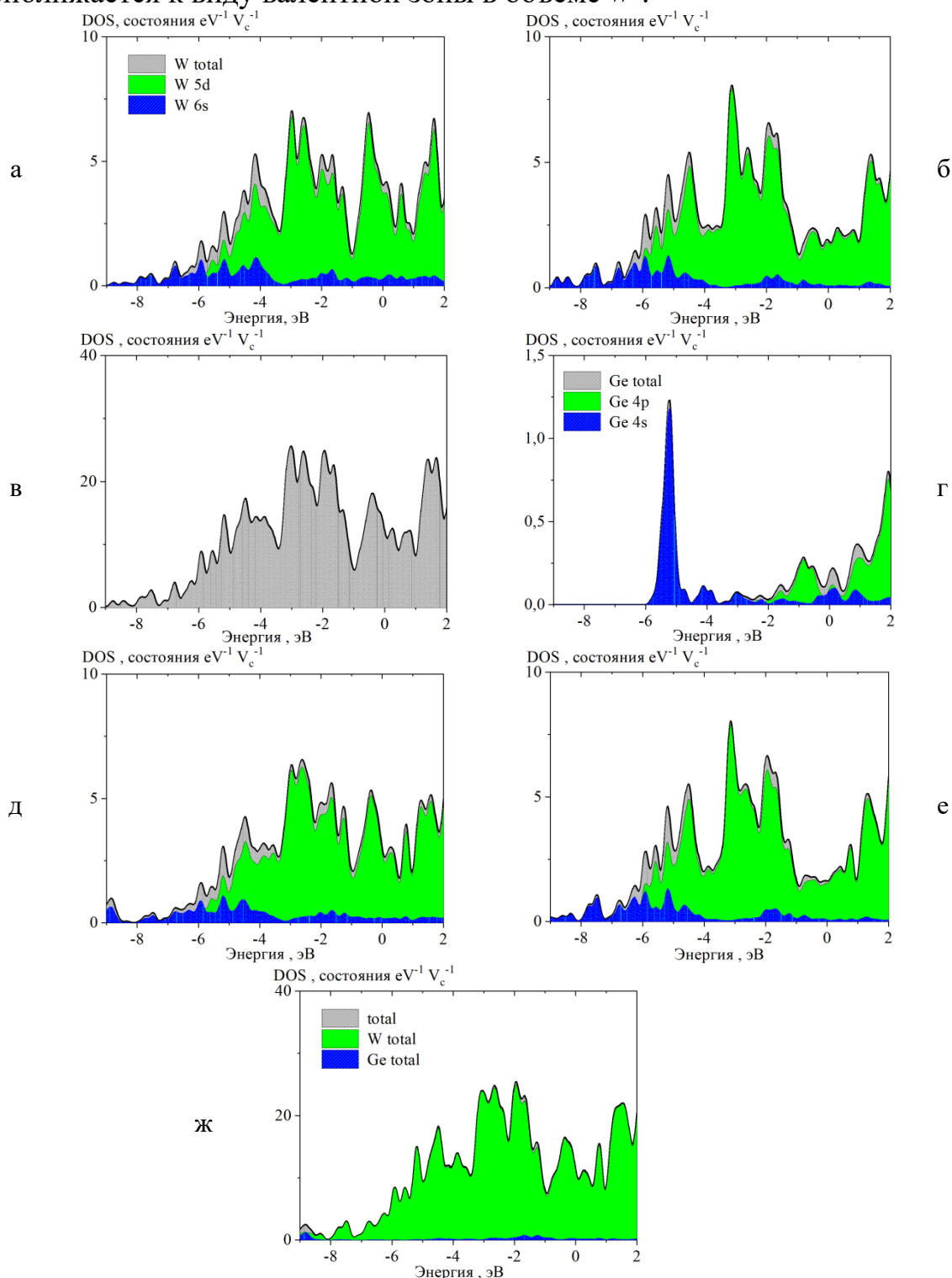


Рис. 2. Рассчитанная полная и частичная плотность состояний 2D-слоя W (а-в) и с адсорбированным слоем Ge (г-ж). Полная плотность состояний (в, ж), поверхностного слоя (а, д) и приповерхностного слоя (б, е). V_c – объем элементарной ячейки.

Адсорбция германия приводит к незначительным изменениям спектра валентной зоны поверхностного слоя W : происходит сдвиг $W 6s$ состояний в сторону больших энергий связи за счет взаимодействия с электронами адсорбированного Ge . Валентная зона германиевого слоя сформирована $Ge 4p$ и $Ge 4s$ электронами. Проведенные нами расчеты совпадают с результатами расчетов адсорбции Ge на других подложках, например, адсорбции Ge на $Ag(111)$ [22].

4. Заключение

Впервые проведен расчет адсорбции Ge на поверхности $W(100)$ методом функционала плотности. Показано, что адсорбция атома Ge предпочтительна в ямочной позиции и энергия адсорбции атомов Ge равна 6,38 эВ. Наблюдается реконструкция поверхности W при адсорбции атомов Ge . Валентная зона $2D$ -слоя $W(100)$ сформирована в основном $W 5d$ электронами, с незначительным вкладом $W 6s$ электронов. Адсорбция Ge приводит к сдвигу $W 6s$ состояний в сторону больших энергий связи.

Библиографический список:

1. **Monch, W.** On the physics of metal-semiconductor interfaces / W. Monch // Reports on Progress in Physics. 1990. – V. 53. – I. 3. – P. 221-278. DOI: 10.1088/0034-4885/53/3/001.
2. **Lu, Y.H.** Adsorption structure of germanium on the Ru(0001) surface / Y.H. Lu, Y. Jia, H.J. Zhang et al. // Applied Surface Science. – 2007. – V. 254. – I. 2. – P. 431-435. DOI: 10.1016/j.apsusc.2007.05.084.
3. **Flores, F.** On the formation of semiconductor interfaces / F. Flores, C. Tejedor // Journal of Physics C: Solid State Physics. – 1987. – V. 20. – № 2. – P. 145-175. DOI: 10.1088/0022-3719/20/2/001.
4. **Rim, Y.S.** Interface engineering of metal oxide semiconductors for biosensing applications / Y. S. Rim, H. Chen, B. Zhu et al. // Advance Material Interfaces. – 2017. – V. 4. – I. 10. – Art. № 1700020. – 22 p. DOI: 10.1002/admi.201700020.
5. **Музыченко, Д.А.** Особенности роста поверхностных структур, вызванных адсорбцией Ge на поверхности $Au(111)$ / Д.А. Музыченко, А.И. Орешкин, С.И. Орешкин и др. // Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2017. – Т. 106. – Вып. 4. – С. 201-207. DOI:10.7868/S0370274X17160032.
6. **Sawaya, S.** Ge deposition on Ag surfaces: dependence of the adsorption characteristics on the surface orientation / S. Sawaya, J. Goniakowski, G. Tréglia // Physical Review B. – 2000. – V. 61. – I. 12. – P. 8469-8474. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.8469.
7. **Bosi, M.** Germanium: epitaxy and its applications / M. Bosi, G. Attolini // Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. – 2010. – V. 56. – I. 3-4. – P. 146-174. DOI: 10.1016/j.pcrysgrow.2010.09.002.
8. **Ageev, V.N.** Resonances in electron stimulated desorption yield of cesium atoms from germanium monolayer-covered tungsten / V.N. Ageev, Yu.A. Kuznetsov, T.E. Madey // Journal of Vacuum Science & Technology A. – 2007. – V. 25. – I. 4. – P. 731-735. DOI: 10.1116/1.2746043.
9. **Casanova, R.** Direct observation of atomic processes: silicon adatoms on tungsten surfaces / R. Casanova, T.T. Tsong // Thin Solid Films. – 1982. – V. 93. – I. 1-2. – P. 41-66. DOI: 10.1016/0040-6090(82)90090-6.
10. **Hashimoto, M.** Thermal desorption of silicon from polycrystalline tungsten surfaces / M. Hashimoto, T. Matsushima, K. Azuma, T. Matsui // Surface Science Letters. – 1984. – V. 137. – I. 1. – P. L75-L78. DOI: 10.1016/0167-2584(84)90203-2.
11. **Галль, Н.Р.** Совместная адсорбция атомов C и Si , Si и S , S и C на поверхности $(100) Mo$ / Н.Р. Галль, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде, М.М. Усуфов // Физика твердого тела. 1996. – Т. 38. – Вып. 8. – С. 2541-2548.
12. **Агеев, В.Н.** Термодесорбция кремния с текстурированных вольфрамовых лент / В.Н. Агеев, Е.Ю. Афанасьева // Поверхность: Физика, Химия, Механика. – 1987. – №. 7. – С. 30-36.

13. Ageev, V.N. Resonances in electron stimulated desorption yield of cesium atoms from germanium monolayer-covered tungsten / V.N. Ageev, Yu.A. Kuznetsov, T.E. Madey // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. – 2007. – V. 25. – I. 4. – P. 731-735. DOI: 10.1116/1.2746043.
14. Кузнецов, Ю.А. Расчеты электронной структуры 2D-слоев интерметаллида NaAu / Ю.А. Кузнецов, М.Н. Лапушкин // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2021. – Вып. 13. – С. 475-482. DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.475.
15. Кузнецов, Ю.А. Расчеты электронной структуры 2D-слоев интерметаллида RbAu / Ю.А. Кузнецов, М.Н. Лапушкин // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2022. – Вып. 14. – С. 450-457. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.450.
16. Giannozzi, P. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials / P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2009. – V. 21. – №. 39. – Art. № 395502. – 19 p. DOI: 10.1088/0953- 8984/21/39/395502.
17. Perdew, J.P. Generalized gradient approximation made simple / J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // *Physical Review Letters*. – 1996. – V. 77. – I. 18. – P. 3865-3868. DOI: 10.1103/physrevlett.77.3865.
18. Troullier, N. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations / N. Troullier, J.L. Martins // *Physical Review B*. – 1991. – V. 43. – I. 3. – P. 1993-2006. DOI: 10.1103/physrevb.43.1993.
19. Nishihara, S. BURAI 1.3 A GUI of Quantum ESPRESSO / S. Nishihara. – Режим доступа: www.url:https://nisihara.wixsite.com/burai. – 16.06.2023.
20. Lu, Y.H. Adsorption structure of germanium on the Ru(0001) surface / Y.H. Lu, Y. Jia, H.J. Zhang et al. // *Applied Surface Science*. 2007. – V. 254. – I. 2. – P. 431-435. DOI: 10.1016/j.apsusc.2007.05.084.
21. Wimmer, E. All-electron local-density theory of alkali-metal bonding on transition-metal surfaces: Cs on W(001) / E. Wimmer, A.J. Freeman, J.R. Hiskes, A. M. Karo // *Physical Review B*. – 1983. – V. 28. – I. 6. – P. 3074-3091. DOI: 10.1103/PhysRevB.28.3074.
22. Zhu, Y. Ge adsorption on Ag(111): A density-functional theory investigation / Y. Zhu, X.Y. Zhang, S.H. Zhang et al. // *Solid State Sciences*. – 2012. – V. 14. – I. 10. – P. 1480-1485. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2012.08.021.

References:

1. Monch W. On the physics of metal-semiconductor interfaces, *Reports on Progress in Physics*, 1990, vol. 53, issue 3, pp. 221-278. DOI: 10.1088/0034-4885/53/3/001.
2. Lu Y.H., Jia Y., Zhang H.J. et al. Adsorption structure of germanium on the Ru(0001) surface, *Applied Surface Science*, 2007, vol. 254, issue 2, pp. 431-435. DOI: 10.1016/j.apsusc.2007.05.084.
3. Flores F., Tejedor C. On the formation of semiconductor interfaces, *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1987, vol. 20, no. 2, pp. 145-175. DOI: 10.1088/0022-3719/20/2/001.
4. Rim Y.S., Chen H., Zhu B. et al. Interface engineering of metal oxide semiconductors for biosensing applications, *Advance Material Interfaces*, 2017, vol. 4, issue 10, art. no. 1700020, 22 p. DOI: 10.1002/admi.201700020.
5. Muzychenko D.A., Oreshkin A.I., Oreshkin S.I. et al. The surface structures growth's features caused by Ge adsorption on the Au(111) surface, *JETP Letters*, 2017, vol. 106, issue 4, pp. 217-222. DOI: 10.1134/S0021364017160111.
6. Sawaya S., Goniakowski J., Tréglia G. Ge deposition on Ag surfaces: dependence of the adsorption characteristics on the surface orientation // *Physical Review B*, 2000, vol. 61, issue 12, pp. 8469-8474. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.8469.
7. Bosi M., Attolini G. Germanium: epitaxy and its applications, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 2010, vol. 56, issue 3-4, pp. 146-174. DOI: 10.1016/j.pcrysgrow.2010.09.002.
8. Ageev V.N., Kuznetsov Yu.A., Madey T.E. Resonances in electron stimulated desorption yield of cesium atoms from germanium monolayer-covered tungsten, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2007, vol. 25, issue 4, pp. 731-735. DOI: 10.1116/1.2746043.
9. Casanova R., Tsong T.T. Direct observation of atomic processes: silicon adatoms on tungsten surfaces, *Thin Solid Films*, 1982, vol. 93, issue 1-2, pp. 41-66 DOI: 10.1016/0040-6090(82)90090-6.
10. Hashimoto M., Matsushima T., Azuma K., Matsui T. Thermal desorption of silicon from polycrystalline tungsten surfaces, *Surface Science Letters*, 1984, vol. 137, issue 1, pp. L75-L78. DOI: 10.1016/0167-2584(84)90203-2.
11. Gall N.R., Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya., Usufov M.M. Coadsorption of C and Si atoms, Si and S atoms, and S and C atoms on a (100) Mo surface, *Physics of the Solid State*, 1996, vol. 38, issue 8, pp. 1394-1397.
12. Ageev V.N., Afanas'eva E.Yu. Termodesorbtsiya kremniya s teksturirovannykh vol'framovykh lent [Thermal desorption of silicon from textured tungsten ribbons], *Poverkhnost': Fizika, Khimiya, Mekhanika [Surface: Physics, Chemistry, Mechanics]*, 1987, no. 7, pp. 30-36. (In Russian).

13. Ageev V.N., Kuznetsov Yu.A., Madey T.E. Resonances in electron stimulated desorption yield of cesium atoms from germanium monolayer-covered tungsten, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2007, vol. 25, issue 4, pp. 731-735. DOI: 10.1116/1.2746043.
14. Kuznetsov Yu.A., Lapushkin M.N. Raschety elektronnoj struktury 2D-sloev intermetallida NaAu [Calculation of electronic structure of 2D NaAu intermetallic layers], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2021, issue 13, pp. 475-482. DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.475. (In Russian).
15. Kuznetsov Yu.A., Lapushkin M.N. Raschety elektronnoj struktury 2D-sloev intermetallida RbAu [Electron-stimulated desorption of rubidium atoms adsorbed on the surface of gold-rubidium intermetallide], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2022, issue 14, pp. 450-457. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.450. (In Russian).
16. Giannozz, P., Baroni S., Bonini N. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2009, vol. 21, no. 39, art. no. 395502, 19 p. DOI: 10.1088/0953-8984/21/39/395502.
17. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple, *Physical Review Letters*, 1996, vol. 77, issue 18, pp. 3865-3868. DOI: 10.1103/physrevlett.77.3865.
18. Troullier N., Martins J.L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations, *Physical Review B*, 1991, vol. 43, issue 3, pp. 1993-2006. DOI: 10.1103/physrevb.43.1993.
19. Nishihara S. BURAI 1.3 A GUI of Quantum ESPRESSO. Available at: <https://nisiyara.wixsite.com/burai> (accessed 16.06.2023).
20. Lu Y.H., Jia Y., Zhang H.J. et al. Adsorption structure of germanium on the Ru(0001) surface, *Applied Surface Science*, 2007, vol. 254, issue 2, pp. 431-435. DOI: 10.1016/j.apsusc.2007.05.084.
21. Wimmer E., Freeman A.J., Hiskes J.R., Karo A.M. All-electron local-density theory of alkali-metal bonding on transition-metal surfaces: Cs on W(001), *Physical Review B*, 1983, vol. 28, issue 6, pp. 3074-3091. DOI:10.1103/PhysRevB.28.3074.
22. Zhu Y., Zhang X.Y., Zhang S.H. et al Ge adsorption on Ag(111): A density-functional theory investigation, *Solid State Sciences*, 2012, vol. 14, issue 10, pp. 1480-1485. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2012.08.021.

Short Communication

Ge ADSORPTION ON W(100): CALCULATIONS

Yu.A. Kuznetsov, M.N. Lapushkin
Ioffe Institute, St.Petersburg, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.465

Abstract: For the first time, the adsorption of germanium atoms on the (100) face of tungsten was calculated using the density functional theory. The tungsten substrate was made as a 2D layer. The W 2D layer was modeled by a W(100) 2×2×2 supercell. The calculation of the electron density of state and the adsorption energy of a Ge atom was carried out for three adsorption sites of the Ge atom: in the hollow position, in the bridge position between surface W atoms, and above the surface W atom: one Ge atom per 8 surface W atoms (most preferably adsorption of a germanium atom in hollow position). The adsorption energy is significant: 6,38 eV. The adsorption of Ge atoms leads to an insignificant reconstruction of the W surface: the maximum shift of W atoms does not exceed 0,15 Å. The valence band of the W(100) 2D layer is formed mainly by W 5d electrons, with an insignificant contribution of W 6s electrons. The Ge band is formed by Ge 4p electrons and Ge 4s electrons.

Keywords: adsorption, *electronic structure, interface, germanium, tungsten.*

Кузнецов Юрий Александрович – научный сотрудник ФГБУН «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук»

Лапушкин Михаил Николаевич – к.ф.-м.н., доцент по специальности, старший научный сотрудник ФГБУН «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук»

Yurij A. Kuznetsov – Researcher, Ioffe Institute

Mikhail N. Lapushkin – Ph. D., Docent, Senior Researcher, Ioffe Institute

Поступила в редакцию/received: 19.07.2023; после рецензирования/revised: 23.08.2023; принята/accepted: 29.08.2023.