УДК 004.94

**РОЛЬ ФОНОННОЙ ЭНТРОПИИ В ФОРМИРОВАНИИ СТРУКТУРЫ 7×7 НА ПОВЕРХНОСТИ Si(111)**

*Жачук Руслан Анатольевич, к.ф.-м.н., старший научный сотрудник1,*

[*zhachuk@isp.nsc.ru*](mailto:zhachuk@gmail.com)*, +7 (952) 911-44-50*

*Coutinho José, PhD, principal researcher2,*

[*jose.coutinho@ua.pt*](mailto:jose.coutinho@ua.pt)*, +351 924-406-072*

1 ИФП СО РАН, 630090, Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 13, Россия

2Depertment of Physics & I3N, University of Aveiro, Campus Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal

**Аннотация:** С помощью расчетов из первых принципов, основанных на теории функционала плотности, исследована относительная термодинамическая устойчивость структур 3×3, 5×5, 7×7, 9×9, относящихся к семейству DAS-структур (dimer-adatom-stacking fault) на поверхности Si(111). С учетом фононного вклада в свободную энергию поверхности было найдено, что структура 5×5 более стабильна, чем 7×7 при низких температурах. Фазовый переход 7×7 → 5×5 должен происходить при температуре, близкой к комнатной, однако такая трансформация структуры поверхности при охлаждении образца затруднена из-за ограниченной подвижности атомов Si при низких температурах. Результаты показывают решающую роль фононной энтропии в формировании структуры 7×7 при повышенных температурах и метастабильный характер этой структуры при температурах ниже комнатной.

**Ключевые слова:** кремний, поверхность, структура, теория функционала плотности

**Тезисы:** Структура 7×7 реконструированной поверхности Si(111) является одной из самых сложных из известных структур на поверхностях Si и Ge. Как следует из экспериментальных данных, эта структура наиболее часто формируется на поверхности Si(111), что свидетельствует об ее исключительной стабильности, вызванной низкой энергией формирования. Атомная структура 7×7 определена достаточно давно и описывается DAS-моделью (dimer-adatom-stacking fault) [1]. DAS-модель является общепризнанной [2] и служит основой для исследований, относящихся к поверхностям Si(111) и Ge(111) [3, 4]. Эта модель описывает целое семейство поверхностных структур, образующихся на поверхностях Si(111) и Ge(111) и имеющих периодичность (2*n*+1)×(2*n*+1), где *n* – положительное целое: 3×3, 5×5, 7×7, 9×9 и т.д.. Однако в литературе отсутствуют надежные данные об относительных энергиях формирования поверхности Si(111) с различными структурами. Такие расчеты требуют учета вклада энтропии в свободную энергию формирования поверхности, так как известно, что энергии формирования структур из DAS-семейства при *T* = 0 K отличаются незначительно [5]. В данной работе мы провели расчеты относительной свободной энергии формирования ряда DAS-структур на поверхности Si(111) (3×3, 5×5, 7×7, 9×9 и бесконечно большой) с учетом вкладов фононной и электронной энтропии. Расчеты были выполнены на основе теории функционала плотности с применением программных пакетов SIESTA и VASP.

В результате расчетов было найдено, что при температурах ниже комнатной структура 5×5 обладает меньшей свободной энергией, чем 7×7, а при более высоких температурах наоборот. Тем не менее, структура 7×7 экспериментально наблюдается в широком диапазоне температур, от 0 K до 1100 К. Это объясняется низкой подвижностью атомов Si при температурах около комнатной и ниже, в результате чего фазовый переход 7×7 → 5×5 оказывается заблокирован. Таким образом, результаты наших исследований показывают решающую роль фононной энтропии в формировании структуры 7×7 при повышенных температурах и свидетельствуют о метастабильном характере этой структуры при температурах ниже комнатной.

Работа выполнена при поддержке РНФ (грант № 19-72-30023) и опубликована в [6].

**Список использованных источников**

1. K. Takayanagi, Y. Tanishiro, S. Takahashi, M. Takahashi. Structure analysis of Si(111)-7×7 reconstructed surface by transmission electron diffraction // Surf. Sci. 164, 367 (1985). DOI: [10.1016/0039-6028(85)90753-8](https://doi.org/10.1016/0039-6028(85)90753-8)
2. R. A. Zhachuk, J. Coutinho. Comment on “Experimental evidence for a new two-dimensional honeycomb phase of silicon: a missing link in the chemistry and physics of silicon surfaces?” // J. Phys. Chem. C 126, 866 (2022). DOI: 10.1021/acs.jpcc.1c04561
3. R. Zhachuk, S. Teys, J. Coutinho. Strain-induced structure transformations on Si(111) and Ge(111) surfaces: a combined density-functional and scanning tunneling microscopy study // J. Chem. Phys. 138, 224702 (2013). DOI: [10.1063/1.4808356](https://doi.org/10.1063/1.4808356)
4. R. Zhachuk, B. Olshanetsky, J. Coutinho, S. Pereira. Electronic effects in the formation of apparently noisy scanning tunneling microscopy images of Sr on Si(111)-7×7 // Phys. Rev. B 81, 165424 (2010). DOI: 10.1103/PhysRevB.81.165424
5. S. D. Solares, S. Dasgupta, P. A. Schultz, Y.-H. Kim, C. B. Musgrave, W. A. Goddard. Density functional theory study of the geometry, energetics, and reconstruction process of Si(111) surfaces // Langmuir 21, 12404 (2005). DOI: [10.1021/la052029s](https://doi.org/10.1021/la052029s)
6. R. A. Zhachuk, J. Coutinho. Crucial role of vibrational entropy in the Si(111)-7×7 surface structure stability // Phys. Rev. B 105, 245306 (2022). DOI: 10.1103/PhysRevB.105.245306

**ROLE OF PHONON ENTROPY IN FORMATION OF THE 7×7 STRUCTURE ON THE Si(111) SURFACE**

R. A. Zhachuk, J. Coutinho

**Abstract:**

The relative thermodynamic stability of 3×3, 5×5, 7×7, and 9×9 structures belonging to the DAS (dimer-adatom-stacking fault) family of structures on the Si(111) surface has been investigated using first-principles calculations based on density functional theory. Taking into account the phonon contribution to the surface free energy, the 5×5 structure was found to be more stable than 7×7 at low temperatures. The phase transition 7×7 → 5×5 should occur at temperatures close to the room temperature, but such a surface structure transformation during sample cooling is hindered due to the limited mobility of Si atoms at low temperatures. The results show the crucial role of phonon entropy in the formation of the 7×7 structure at elevated temperatures and the metastable nature of this structure at temperatures below room temperature.

**Keywords:** silicon, surface, structure, density functional theory